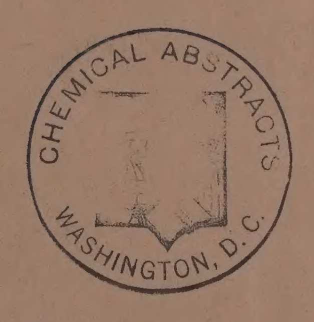
Markings on other no.

Izvestiya Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Otdel. Khim. Nauk



No. 2

МАРТ—АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1954

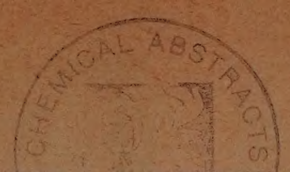
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. главного редактора,) *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2



С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, С. М. РУБИНЧИК, В. М. КОЖИН

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ НИТРАТА АММОНИЯ, ЕГО ОХЛАЖДЕНИЕ И ЗАКАЛКА

Наряду с четырьмя кристаллическими модификациями нитрата аммония, существующими при температурах выше 0° и при нормальном давлении (I — кубическая 169÷125°; II — тетрагональная 125 ÷ 84,5°; III — β-ромбическая 84,5 ÷ 32,4°; IV — α-ромбическая 32,4÷ —16°), известна модификация ниже 0° (V — тетрагональная), устойчивая ниже —16°, и еще одна модификация при давлении, превышающем 9000 кг/см², и температуре выше 169,2°.

В литературе встречаются указания на превращение нитрата аммония также при температурах —50, —65°. Гендрикс и др. [1], обнаружив небольшое аномальное изменение удельного объема при —50°, отмечают, что рентгенограммы порошка нитрата аммония при —33 и —78° очень похожи. Креншау и Риттер [2], изучая зависимость теплоемкости NH_4NO_3 от температуры, получили на кривой теплоемкость — температура максимум при —60,4°. Анализируя их данные, Меерман [3] справедливо указал, что на кривой должен быть максимум при —16°, так как нет никаких сомнений в существовании превращения при —16° (IV⇄V). Упомянутыми авторами, однако, максимум при —16° обнаружен не был. По мнению Меермана, при —60,4° имеется не превращение, а лишь замедление в установлении равновесия, наблюдаемое у ряда аммонийных солей при низких температурах. Джафрей [4] зафиксировал превращение NH_4NO_3 дифференциально-термическим методом при —57, —60°. Он заметил также превращение около —150, —160°, о котором упомянул лишь вскользь. Волькрингер и др. [5] отметили аномалию в спектрах комбинационного рассеяния света нитратом аммония между —75 и —192°.

Ввиду малой изученности поведения нитрата при низких температурах мы исследовали превращения этой соли при помощи дифференциально-термического анализа, микрокиносъемки и рентгенографического анализа. Микрокиносъемка полиморфных превращений нитрата аммония в области 170÷20° была впервые проведена в 1940 г. одним из авторов настоящей статьи совместно с Глазовой [6] в Лаборатории научно-прикладной фотографии и кинематографии Академии наук СССР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе мы исследовали поведение соли при охлаждении до —196°. Для исследования нами использовался универсальный охлаждающе-нагревательный столик конструкции Цуринова и Вольновой. В качестве холодильного агента применялся жидкий азот. Температура фиксировалась тонкой термопарой (платина — платина-родий; $d = 0{,}1$ мм.)

Навеска 0,001—0,002 г сухого нитрата аммония помещалась на предметное стекло, покрывалась покровным стеклом и осторожно нагревалась до плавления. При медленном охлаждении расплавленного нитрата аммония (скорость охлаждения 1—1,5° в 1 мин.) под микроскопом в поля-

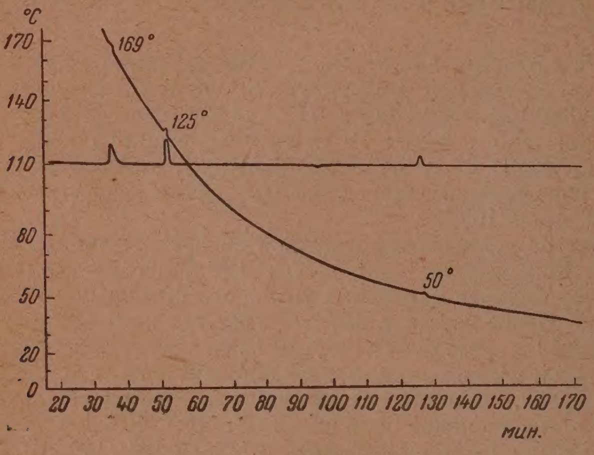
ризованном свете (увеличение 8 × 10) отчетливо наблюдались четыре превращения кристаллических модификаций нитрата аммония (фиг. 1—4):

$$\text{Расплав} \xrightarrow{169^\circ} (I) \xrightarrow{125^\circ} (II) \xrightarrow{84,5^\circ} (III) \xrightarrow{32^\circ} (IV)$$

Если скорость охлаждения превышала 2° в минуту, то наблюдались лишь три превращения:

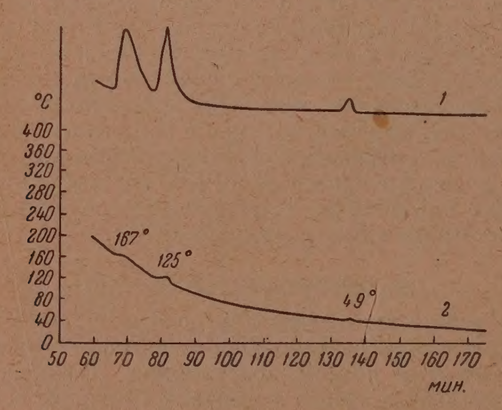
$$\text{Расплав} \xrightarrow{169^\circ} (I) \xrightarrow{125^\circ} (II) \xrightarrow{50^\circ} (IV)$$

т. е. при охлаждении со скоростью больше 2° в минуту модификация (III) не обнаруживалась, а вместо точек 84,5 и 32° фиксировалась точка 50°. Эти превращения были четко засняты нами на цветной кинопленке.



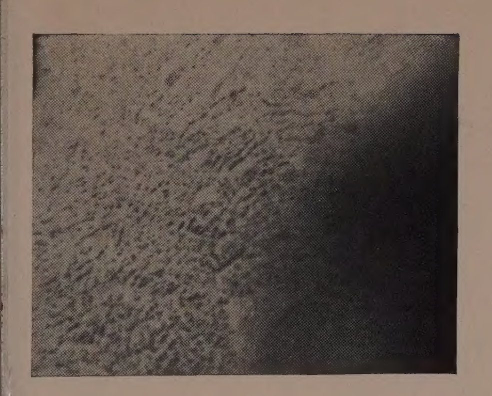
Фиг. 6. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр.}$ 900 ом; $R_д$ 740 ом; скорость охлаждения 1,5° в мин.; навеска 0,02 г

Большие полиэдры модификации (II) превращались в иглообразный поликристалл (фиг. 5). При хранении в эксикаторе в течение 14 суток видимых изменений в поликристалле не происходило.

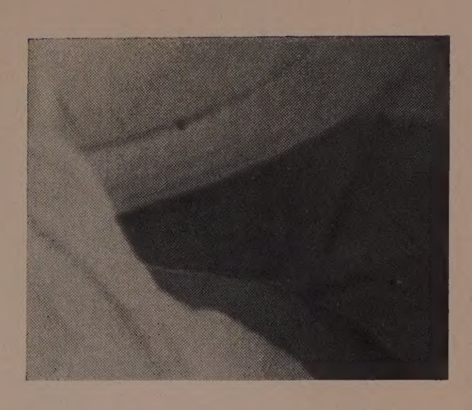


Фиг. 7. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 2000 ом; $R_{д.}$ 150 ом; Скорость охлаждения 1,9° в мин.; навеска 0,15 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

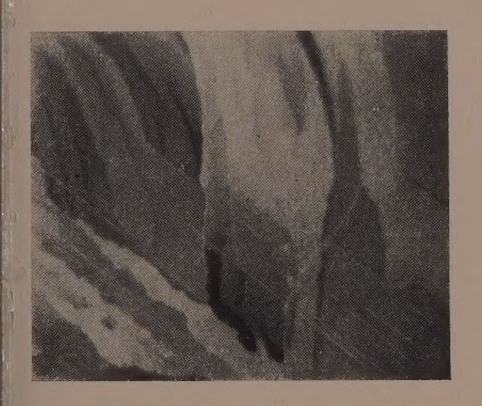
Для пояснения картины, полученной при микрокиносъемке, мы снимали кривые охлаждения. На кривых охлаждения (фиг. 6—9), записан-



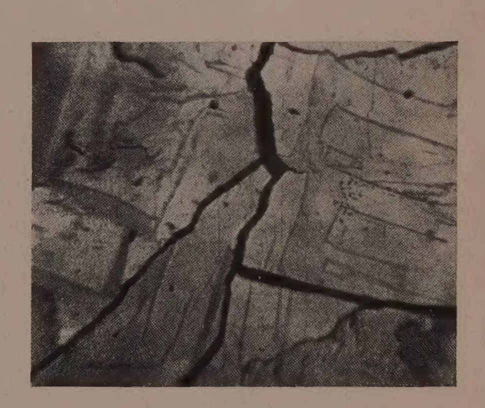
Фиг. 1. Модификация (I) — кубическая. Затемнение справа — начавшееся. Превращение (I)→(II)



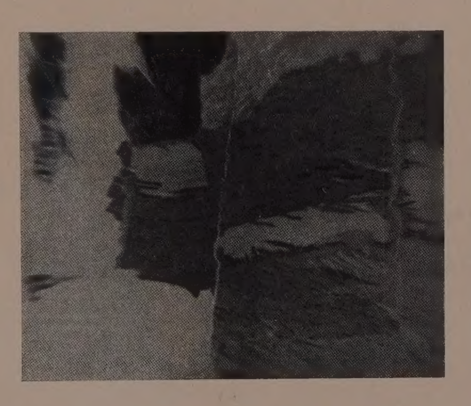
Фиг. 2. Модификация (II)



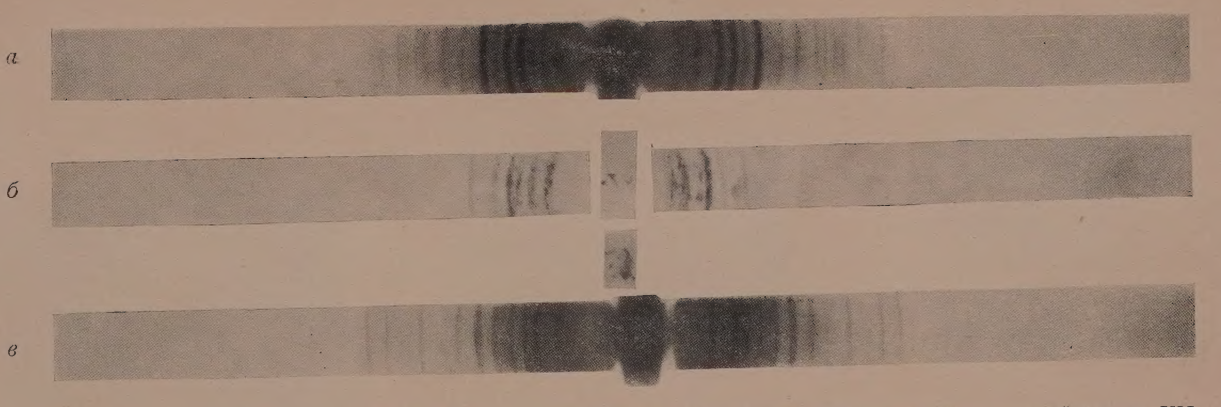
Фиг. 3. Модификация (III)



Фиг. 4. Модификация (IV)



Фиг. 5. Поликристалл NH_4NO_3 после превращения (II) → (IV)



Фиг. 22. а, б, в. Рентгенограммы NH_4NO_3: *а* — модификация IV; *б* — модификация V; *в* — модификация VII



Фиг. 23 ·Рентгенограмма NH_3NO_3, закаленного при — 196°

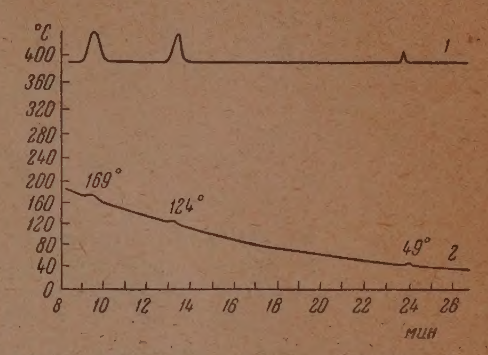


Фиг. 24. Рентгенограмма NH_4NO_3, закаленного при — 20°

ных с различной скоростью охлаждения (от 1,5 до 30° в 1 мин.) при исходных навесках 0,02—0,15 г, всегда получали три экстремума, отвечающих превращениям:

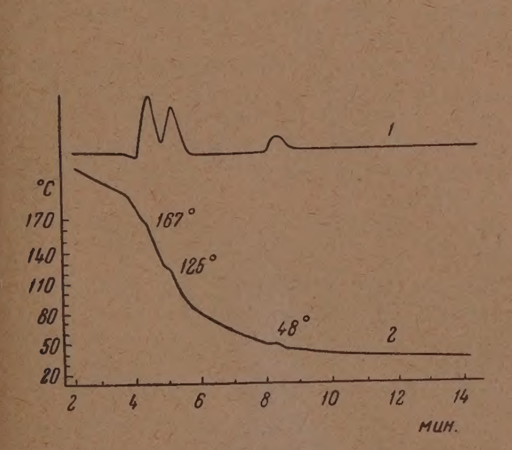
$$\text{Расплав} \xrightarrow[169^\circ]{} (\text{I}) \xrightarrow[125^\circ]{} (\text{II}) \xrightarrow[50^\circ]{} (\text{IV})$$

Записать кривую охлаждения расплавленного нитрата аммония при очень малой исходной навеске — 0,001—0,002 г (как мы брали для микроскопического исследования), где зафиксировались бы все 4 превращения, нам не удалось. Мы пробовали проводить нагревание выше 125° (не доводя до плавления) и затем охлаждать, причем на кривой охлаждения также фиксировалось превращение (II) $\xrightarrow[50^\circ]{}$ (IV) (фиг. 10, 11). Но мы отчетливо фиксировали переход модификации (III) $\xrightarrow[84{,}5^\circ]{}$ (IV) на кривых охлаждения нитрата аммония, предварительно нагретого ниже 125°, при исходных навесках порядка 0,02—0,15 г (фиг. 12 и 13).

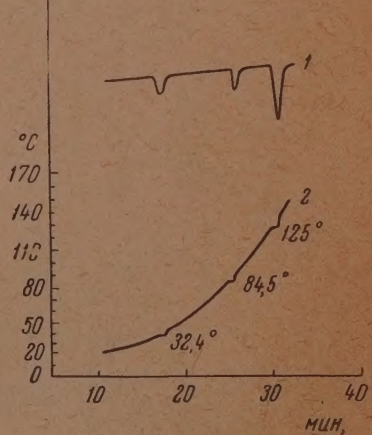


Фиг. 8. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 2000 ом; $R_д$ 150 ом; скорость охлаждения 8,3° в мин.; навеска 0,03 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

Превращение при 50° изучалось под микроскопом Бовеном [7], который утверждал, что превращение протекает очень легко как при охлаждении, так и при нагревании. По наблюдениям Гендрикса и др. [1]



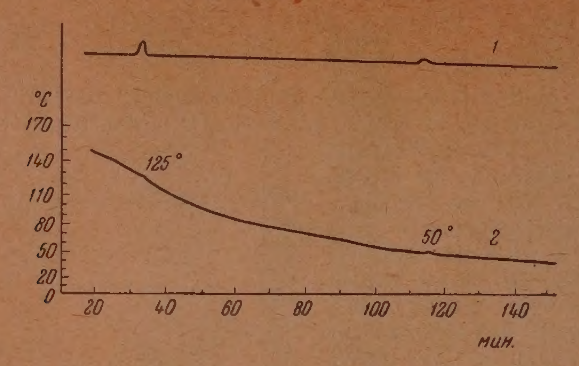
Фиг. 9. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом; $R_д$ 100 ом; скорость охлаждения 30° в мин.; навеска 0,05 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись



Фиг. 10. Кривая нагревания NH_4NO_3 : $R_{пр.}$ 1000 ом; $R_д$ 100 ом; скорость нагревания 7° в мин.; навеска 0,03 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

превращение может быть повторено многократно при нагревании и охлаждении, если образец сухой и представляет собой тонкую пленку. При толстом слое после 3—4 превращений образуется модификация (III). Тимейер [8] подтвердил это превращение рентгенографически. Он отметил, что повторять превращение (II) $\rightleftarrows$ (IV) большое число раз путем

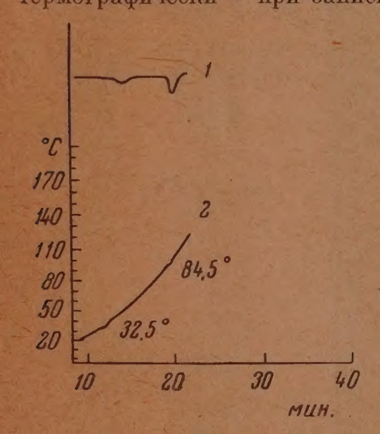
многократного изменения температуры нельзя, так как происходит поликристаллическое превращение и образуется модификация (III). Одним из нас совместно с Глазовой [6] при 47—55° наблюдалось превращение



Фиг. 11. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом; $R_д$ 100 ом; скорость охлаждения 1° в мин.; навеска 0,03 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

NH_4NO_3 как при охлаждении, так и при нагревании (кроме превращений при 125; 84,5; 32,4 и —16°).

Никонова [9] зафиксировала превращение модификаций (II) → (IV) термографически — при записи кривых охлаждения на пирометре Курнакова. На кривых нагревания это превращение ею не наблюдалось. Некоторые исследователи, например Ирли и Лаури [10], считают, что здесь происходит не превращение, а переохлаждение модификации (III).



Фиг. 12. Кривая нагревания NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом; $R_д$ 100 ом.; скорость нагревания 8,8° в мин.; навеска 0,02 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

Отметим, что на кривых нагревания, записанных с различной скоростью нагревания 7,3 ÷ 60° в 1 мин. (фиг. 14—16), всегда отчетливо видны четыре экстремума, отвечающие указанным четырем превращениям:

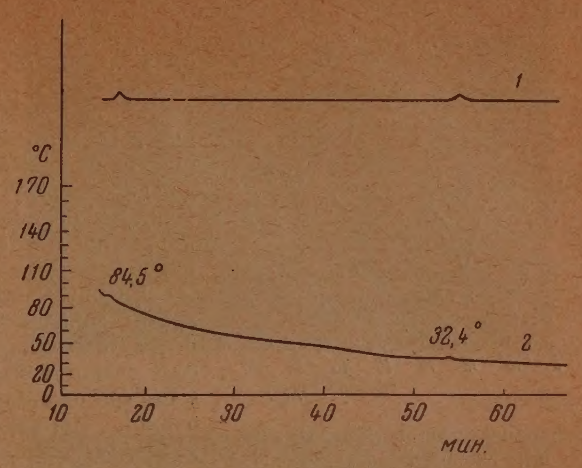
$$(IV) \xrightarrow[32{,}4^\circ]{} (III) \xrightarrow[84{,}5^\circ]{} (II) \xrightarrow[125^\circ]{} (I) \xrightarrow[169^\circ]{} \text{расплав}$$

Так же, как Никонова, мы никогда не наблюдали превращения (IV) ⟶ (II) на кривых нагревания, даже при нагревании образцов, у которых недавно (минут 10—20 назад) прошло превращение $(II) \xrightarrow[50^\circ]{} (IV)$.

Из диаграммы областей существования модификаций нитрата аммония в зависимости от температуры и давления, построенной Бриджменом [11] (фиг. 17) по собственным данным и данным других исследователей (модификация (VII) указана на диаграмме нами), видно, что область, отвечающая модификации (III), невелика по сравнению с областями модификаций (II) и (IV); она выклинивается при увеличении давления. Из этой диаграммы видно, что при повышенном давлении превращение (II) ⟶ (IV) становится стабильным.

Переходя к рассмотрению низкотемпературных превращений, отметим, что превращение (IV) ⟶ (V) проходит сравнительно медленно. После образования модификации (V) (фиг. 18), при продолжающемся охлаждении,

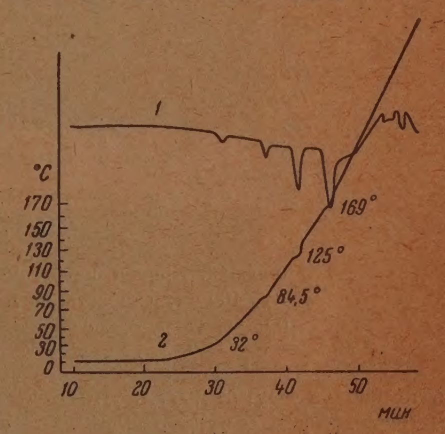
нитрат аммония оставался в наших опытах неизмененным вплоть до —170°. При —170° происходило полиморфное превращение, причем образовыва-



Фиг. 13. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом; $R_д$ 100 м; скорость охлаждения 1,4° в мин.; навеска 0,02 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

лась новая модификация, которую правильно назвать модификацией (VII).

В точке полиморфного превращения изменялась оптическая индикатриса поликристалла, а в связи с этим изменялась и интерференционная окраска при рассмотрении объекта в проходящем поляризованном свете. На фиг. 19 и 20 представлены цветные микрофотографии поликристалла нитрата аммония при —100° (до превращения) и ниже —170° (после превращения). Видно своеобразное обесцвечивание поликристалла. На кривой охлаждения (фиг. 21), записанной со скоростью охлаждения 6,3° в 1 мин., превращению при —170° отвечает экзотермический эффект.

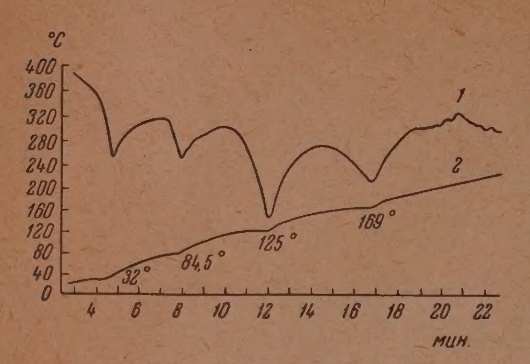


Фиг. 14. Кривая нагревания NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом.; $R_д$ 100 ом; скорость нагревания 7,3° в мин.; навеска 0,03 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

Наряду с термографическим и киномикроскопическим исследованиями произведено рентгенографическое исследование на медном излучении при комнатной и при низких температурах*. Использован универсальный прибор конструкции Кожина [12], позволяющий получать рентгенограммы при разных температурах на одну пленку (кассета $R = 28{,}65$ мм), что исключает ряд ошибок, возникающих при сравнении рентгенограмм, полученных на разных пленках.

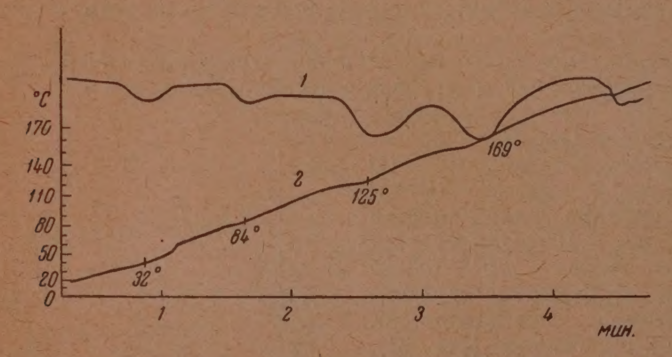
* Исследование проводилось в рентгеноструктурной лаборатории ИОХ АН СССР.

Образец нитрата аммония диаметром 1 мм и высотой 5 мм устанавливался на гониометрической головке, покрывался целлофановым колпачком диаметром 8 мм и высотой 10 мм. Последний необходим для механической защиты образца от тонкой струи охладителя (жидкий азот или смесь спирта с твердой двуокисью углерода). Через 5 мин. после начала охлаждения образец принимал температуру охладителя (—196° при охлаждении жидким азотом и —20° при охлаждении смесью спирта с твердой двуокисью углерода). Температура образца измерялась медь — константановой термопарой.



Фиг. 15. Кривая нагревания NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 2000 ом $R_{д}$ 150 ом; скорость нагревания 12° в мин.; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

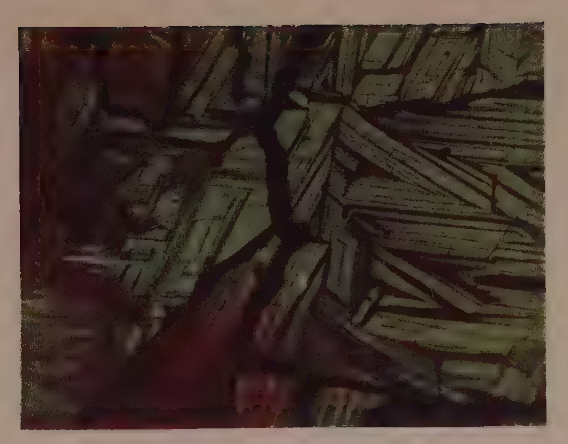
Для получения рентгенограмм закаленных образцов нитрат аммония расплавлялся в тонкостенном капилляре и быстро охлаждался до требуемой температуры. Эта температура поддерживалась в течение всего времени экспозиции. Наличие стеклянного капилляра дает на рентгенограмме дополнительный фон, затрудняющий обнаружение слабых линий. Рентгенограммы нитрата аммония при +20, —20° и —196° (фиг. 22) заметно



Фиг. 16. Кривая нагревания NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 1000 ом; $R_{д}$ 100 ом; скорость нагревания 60° в мин.; навеска 0,03 г; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

отличаются друг от друга. Этим подтверждаются данные микрокиносъемки и термографии о существовании ниже —170° низкотемпературной модификации, отличающейся по своей структуре от (IV) и (V) модификаций.

Кроме изучения низкотемпературных модификаций нами были исследованы образцы закаленного (быстро охлажденного) нитрата аммония при помощи микрокиносъемки в связи с тем, что этот прием дает соль, обладающую лучшими физико-механическими свойствами. Исследования Вольфковича и Глазовой [6] показали, что продукт закалки обладает меньшей гигроскопичностью и слеживаемостью. Это исследование не противоречит данным, что при акалке образуется не одна фаза. Рентгенограммы закаленного до —196° (фиг. 23) и незакаленного, снятого при —196° NH_4NO_3 (фиг. 22, *b*), имеют некоторое сходство в расположении линий.



Фиг. 18. Модификация V

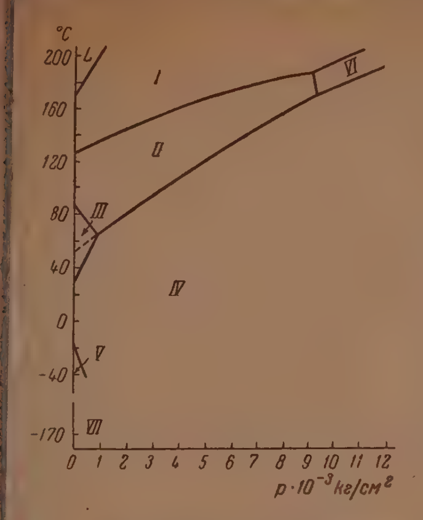


Фиг. 19. NH_4NO_3 при — 100°

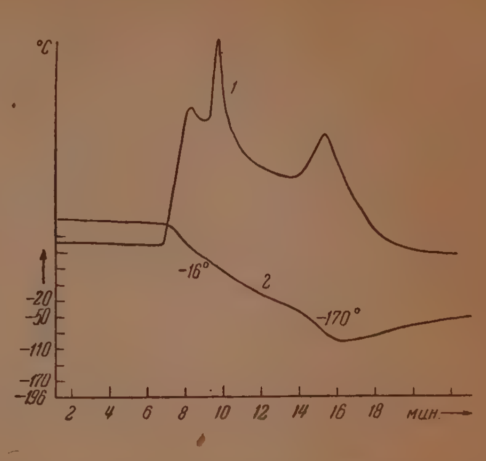


Фиг. 20. NH_4NO_3 ниже — 170°
(Образовалась модификация VII)

Рентгенограммы образцов, закаленного при —196° (фиг. 23) и снятого при +20° (фиг. 22, *а*), имеют также сходство в расположении интерференционных линий. Вероятно, при закалке до —196° образуются модифи-



Фиг. 17. Области существования модификаций NH_4NO_3



Фиг. 21. Кривая охлаждения NH_4NO_3 : $R_{пр}$ 2300 ом; $R_{п}$ 1200 ом; скорость охлаждения 6,3° в мин; *1* — дифференциальная запись; *2* — простая запись

кация (IV) и модификация (VII). Рентгенограмма нитрата аммония, закаленного при —20° (фиг. 24), показала, что образец состоит из кристаллитов (зерен) порядка не менее 10^{-2}—10^{-3} см. Структуры модификаций (V) (фиг. 22, *б*) и образца, закаленного при —20° (фиг. 24), отличаются тем, что у последнего кристаллиты имеют более крупные размеры.

Произведенное нами измерение давления истечения нитрата аммония, закаленного при —20°, показало, что оно примерно в 3,5 раза меньше, чем у модификации (V). Повидимому, нитрат аммония, закаленный при —20°, содержит в основном модификацию (V), и, возможно, (IV), но не (III), так как мы уже отмечали, что при скорости охлаждения более 1,5° в минуту модификация (III) на кривых охлаждения не обнаруживается даже при навесках 0,02—0,03 г, не говоря уже о бо́льших.

ВЫВОДЫ

1. Существование низкотемпературной модификации нитрата аммония ниже —170° подтверждено микрокиносъемкой, рентгеноструктурным и термографическим анализом; ее целесообразно именовать кристаллической модификацией (VII).

2. При охлаждении расплавленного нитрата аммония со скоростью более 2° в минуту имеет место метастабильное превращение модификации (II) ⟶ (IV); при нагревании оно не наблюдается.

3. Нитрат аммония, закаленный при —20°, в основном состоит из модификаций (V) и (IV). Модификация (III), как показывают кривые охлаждения, записанные с различной скоростью, отсутствует. Нитрат аммония, закаленный при —196°, состоит из модификаций (IV) и (VII).

4. Превращение нитрата аммония при —50, —65°, на которое указывают некоторые авторы, нами не было обнаружено.

Поступило
17.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 54, 2784 (1932).
2. J. L. Crenshaw, J. Ritter, Z. phys. Chem. 16, 148 (1932).
3. P. G. Meerman, Rec. trav. pay. 60, 363 (1941).
4. J. Jaffray, Ann. phys. 3, 70 (1948).
5. H. Volkringer, M. Freymann, R. Freymann, C. r. 208, 1005 (1939).
6. С. И. Вольфкович, Т. В. Глазова, ДАН 41, 346 1943; Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг. Сб. рефератов, Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 317.
7. N. L. Bowen, J. phys. Chem. 30, 721 (1926).
8. P. Tiemeyer, Z. Kryst. 97, 386 (1937).
9. И. Н. Никонова, А. Г. Бергман, ЖПХ 15, 440 (1942).
10. R. G. Early a. T. M. Lowry, J. Chem. Soc. 115, 1387 (1919).
11. P. W. Bridgman, Pr. Am. Acad. 51, 605 (1915/1916).
12. В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, ЖФХ 27, 535 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

К ВОПРОСУ О СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Изотермы сорбции паров воды активными углями резко отличаются по своей форме от изотерм сорбции органических парообразных веществ. В области относительных равновесных давлений, приблизительно до 0,4, пары воды мало адсорбируются активным углем. Изотерма имеет вогнутую форму и для беззольных углей, например из сахарозы, в этой области сорбционные и десорбционные ветви совпадают. При более высоких относительных давлениях наблюдается резкий подъем сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, образующих характерную для водяных паров петлю гистерезиса, если поры угля не слишком малы [1].

Начальная обратимая часть изотермы до точки начала гистерезиса выражает процесс адсорбции водяных паров; необратимую и круто поднимающуюся часть кривой обычно связывают с капиллярной конденсацией паров. Ранее проведенное нами детальное исследование изотерм сорбции и десорбции водяных паров на образцах беззольных углей из сахарозы прогрессирующей активации привело к формулировке рабочей гипотезы, согласно которой сорбция паров воды активными углями слагается из двух процессов: адсорбции и капиллярной конденсации [1]. Предполагалось, что основным условием для протекания капиллярной конденсации в пóрах угля является образование конденсированного мономолекулярного адсорбционного слоя в результате фазового перехода адсорбированного двумерного пара при определенном равновесном давлении для участков поверхности с постоянной теплотой адсорбции. Это условие могло соблюдаться при относительных давлениях пара, превышающих вычисленные давления, соответствующие размерам пор по уравнению Томсона. Тогда процесс капиллярной конденсации приобретал вынужденный характер.

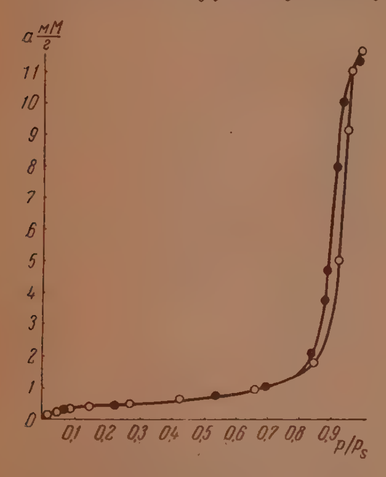
Юхола и Виг на основании своих опытов приходят к выводу, что сорбционная и десорбционная ветви изотермы в области гистерезиса соответствуют процессу капиллярной конденсации паров воды при различных величинах смачивания и именно при $\cos\vartheta = 0{,}49$ для десорбции и $\cos\vartheta = 0{,}28$ для сорбции [2, 3]. При таком допущении делается возможным вычисление по теории капиллярной конденсации, по изотермам сорбции и десорбции паров воды структурных кривых активных углей и дифференциальных кривых распределения объема пор по их радиусам.

Естественно, что гипотеза о капиллярной конденсации паров воды имела бы большее обоснование, если бы изотермы сорбции паров воды на непористых углеродных адсорбентах существенно отличались по своему характеру в средней области от изотерм для активного угля. Тогда резкий подъем изотерм для активных углей в интервале относительных давлений 0,4—0,6 можно было бы связывать именно с наличием пористой структуры и процессом капиллярной конденсации. В настоящем исследовании мы поставили задачу сравнительного изучения изотерм сорбции и десорбции водяных паров на непористых и пористых углеродных адсорбентах, химическая природа поверхности которых не могла отличаться сколь-либо значительно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве непористого адсорбента, состоящего из углерода, применялась термически обработанная каналовая сажа со сферическими частицами. Прокаливание сажи производилось в вакууме при температуре 950°. Для опытов сажа применялась как в порошкообразном, так и в брикетированном виде, без применения связующих веществ.

Измерение изотерм сорбции и десорбции паров бензола и воды производилось по вакуумному методу сорбционных весов [4]. Предварительное эвакуирование адсорбентов осуществлялось трехступенчатым ртутным насосом на протяжении 6 час. при температуре 450°. В опытах сорбции и десорбции особое внимание обращалось на тщательное достижение состояния равновесия.



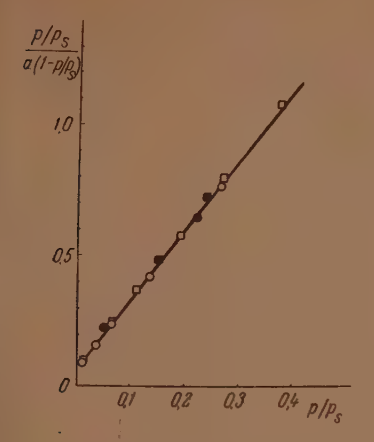
Фиг. 1. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола на саже при 20°

На фиг. 1 изображены изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° на порошкообразной термически обработанной саже. В интервале относительных давлений до 0,78 адсорбционные и десорбционные точки хорошо ложатся на одну и ту же кривую. При более высоких относительных давлениях наблюдается резкий подъем кривой, в основном в результате капиллярной конденсации паров бензола в зазорах, образуемых контактирующими частицами сажи. Десорбционная ветвь изотермы не совпадает с сорбционной и обе ветви образуют характерную для процесса капиллярной конденсации гистерезисную петлю. Предельной величине сорбции соответствует 11,6 мМ/г.

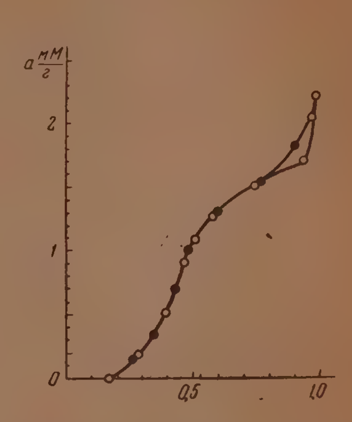
Для брикетированной и порошкообразной саж адсорбционные ветви изотерм совпадают до относительного давления в 0,95, когда величина адсорбции достигает 7 мМ/г. В интервале давлений 0,95—1,00 сорбционная ветвь изотермы для брикетированной сажи отклоняется вправо и предельная величина сорбции составляет только 8,95 мМ/г. Десорбционная ветвь изотермы для той же сажи в основной области подъема кривой расположена параллельно десорбционнной ветви для порошкообразной сажи, но смещена на 0,25 единиц относительного давления в сторону более низких давлений. Следовательно, прессование сажи приводит к уменьшению объема свободных промежутков между частицами, увеличению числа контактов и к некоторому уменьшению размеров зазоров в точках контакта. В адсорбционной области равновесие обратимо и адсорбционные и десорбционные точки изотерм для обоих образцов саж хорошо ложатся на одну и ту же кривую. Таким образом, порошкообразная и брикетированная сажи не отличаются по своим адсорбционным свойствам и, следовательно, величинам удельных поверхностей.

На фиг. 2 изображены в линейной форме, по уравнению изотермы адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера [5], опытные данные по адсорбции паров бензола при 20° для порошкообразной и брикетированной сажи. Вычисленная по константам уравнения величина адсорбции паров бензола для сплошного монослоя на саже составляет $a_m = 0,365$ мМ/г. Если принять, согласно данным Киселева, Карнаухова и Храповой [6], наиболее вероятное значение молекулярной площадки бензола в монослое для аналогичного образца сажи в 46,5 Å², мало отличающееся от величины в 41 Å², найденной Смитом и Пирсом [7], то удельная поверхность исследуемого образца сажи будет равна 103 м²/г. Статистическая обработка многих

электронномикроскопических фотографий, выполненная в нашей лаборатории Радушкевичем и Лукьяновичем, привела к величине удельной поверхности сажи в 98 м²/г. Хорошее совпадение результатов адсорбционных и электронномикроскопических измерений указывает на то, что образец сажи действительно представляет собой непористый углеродный адсорбент.



Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме: ○ —порошкообразная сажа; □ — брикетированная сажа; черные значки — десорбционные точки



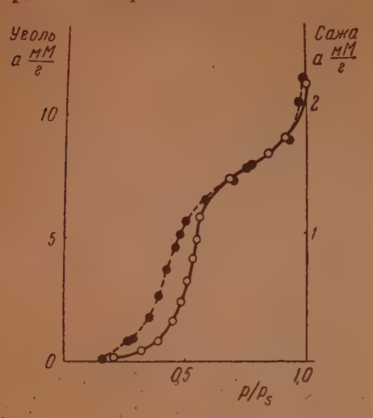
Фиг. 3. Изотерма сорбции и десорбции паров воды на саже при 20°: ○ — адсорбция; ● — десорбция

На фиг. 3 изображены полученные по вакуумному методу сорбционных весов изотермы сорбции и десорбции паров воды на саже при 20°. В интервале малых относительных давлений адсорбция паров воды неизмеримо мала. В средней области относительных давлений адсорбция обратима и наблюдается резкий подъем изотермы. Точке перегиба кривой при относительном давлении в 0,55 отвечает величина адсорбции $a = 1{,}20$ мМ/г. При приближении к предельной величине сорбции вновь наблюдается резкий подъем изотермы, причем в этой области относительных давлений сорбционные и десорбционные ветви не совпадают, образуя характерную гистерезисную петлю.

По Гаркинсу и Юра молекулярная площадка в сплошном монослое для воды составляет 14,8 Å² [8]. При удельной поверхности сажи в 103 м²/г заполнению монослоя отвечает адсорбция $a_m = 1{,}15$ мМ/г. Это значение почти точно соответствует завершению области основного подъема изотермы и точке ее перегиба при $a = 1{,}20$ мМ/г. Таким образом, для сажи в интервале относительных давлений до 0,55 имеет место в среднем мономолекулярная адсорбция. Полимолекулярная адсорбция при более высоких давлениях осложняется в непосредственной близости от насыщения капиллярной конденсацией паров воды в зазорах, образуемых контактирующими сферическими частицами сажи.

В качестве пористых углеродных адсорбентов в опытах применялись четыре образца активных углей из древесины, полученные при содействии Чепурного [9]. Условия их термической обработки при 950° в точности соответствовали принятым для сажи. По общему характеру сорбционные ветви изотерм водяных паров не отличались от изотерм для сажи. Области основного подъема изотерм для активных углей и сажи соответствовали интервалу относительных давлений 0,4—0,6.

На фиг. 4 в виде примера изображены в различных масштабах для оси ординат сорбционные ветви изотерм водяных паров для сажи и угля 1. Области резкого подъема кривых несколько смещены, что объясняется небольшим различием в свойствах поверхности активного угля и сажи. Точкам перегиба приведенных изотерм, как для сажи, так и для активного угля при относительном давлении ~ 0,55, очевидно, соответствует завершение образования сплошного мономолекулярного адсорбционного слоя. После этого свойства поверхности сажи и активного угля становятся практически одинаковыми и приведенные изотермы адсорбции совпадают в интервале относительных давлений 0,55—0,95, в котором имеет место полимолекулярная адсорбция.



Фиг. 4. Приведенные изотермы сорбции паров воды при 20° на саже (•) и активном угле 1 (○)

Совпадение приведенных изотерм в рассматриваемом интервале относительных давлений свидетельствует об их аффинности.

Математически условие аффинности изотерм выражается:

$$a_1 = f(p/p_s); \tag{1}$$

$$a_2 = kf(p/p_s), \tag{2}$$

где a_1 — величина адсорбции для сажи; a_2 — для активного угля и k— коэффициент аффинности. Представив уравнения изотерм в виде обратных функций, будем иметь:

$$p/p_s = \varphi(a_1) \tag{3}$$

$$p/p_s = \varphi\left(\frac{a_2}{k}\right) \tag{4}$$

и для величин адсорбции a_1 и a_2, соответствующих одинаковым значениям относительных давлений в рассматриваемом интервале с учетом того, что функция φ не является периодической, получим:

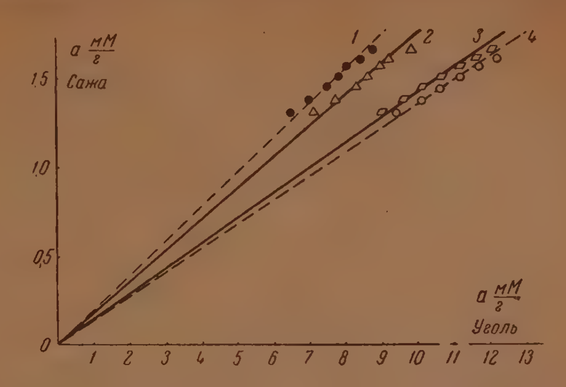
$$a_2 = ka_1, \tag{5}$$

т. е. линейную зависимость между a_2 и a_1.

Доказательством аффинности изотерм адсорбции паров воды для сажи и изученных образцов углей в интервале относительных давлений (0,55—0,95) служит график фиг. 5, точки которого соответствуют величинам адсорбции для каждого угля и сажи при одинаковых относительных давлениях. Эти точки, полученные путем интерполяции по графикам изотерм сорбции водяных паров для каждого образца угля, удовлетворительно ложатся на прямые линии, проходящие через начало координат. При избранном расположении осей координат обратные величины угловых коэффициентов прямых представляют собой коэффициенты аффинности изотерм.

В табл. 1 приведены определенные из графика фиг. 5 коэффициенты аффинности изотерм для области полимолекулярной адсорбции. Так как в этой области сорбции водяных паров дисперсионные силы не играют

определяющей роли, то пористая структура адсорбента не может оказывать существенного влияния на адсорбцию [10]. Поэтому аффинность изотерм в интервале относительных давлений 0,55—0,95 свидетельствует о совпадении абсолютных изотерм адсорбции, при построении ко-



Фиг. 5. Зависимость между величинами сорбции паров воды при 20° на саже и на активных углях (1—4) при одинаковых равновесных давлениях

торых величины адсорбции отнесены к единице поверхности адсорбента. Таким образом, в рассматриваемом случае коэффициенты аффинности указывают, во сколько раз удельная поверхность активных углей больше удельной поверхности сажи. Эти соображения позволяют выразить удельную поверхность угля следующей формулой:

$$s = 103 \cdot k \text{ м}^2/\text{г},$$

где 103 м²/г — удельная поверхность сажи. Вычисленные таким образом удельные поверхности исследованных образцов активных углей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты аффинности изотерм и удельные поверхности активных углей

Адсорбент	Коэффициент аффинности изотермы k	Удельная поверхность s в м²/г
Сажа	1,00	103
Уголь 1	5,15	530
» 2	5,75	590
» 3	7,08	730
» 4	7,42	765

Согласно развиваемым в нашей лаборатории представлениям, резкий подъем адсорбционной ветви изотерм паров воды на углеродных адсорбентах связан с образованием конденсированного мономолекулярного адсорбционного слоя, в процессе которого основная роль принадлежит проявлению водородной связи [11—13]. При рассмотрении возможного механизма сорбции водяных паров следует учитывать природу поверхности адсорбента.

В наших опытах активые угли и сажа после термической обработки при 950° приводились в соприкосновение с кислородом воздуха. Поэтому на их поверхности в результате активированной адсорбции или хемосорбции происходило образование поверхностных окислов, которые не могли быть разрушены в процессе предварительного эвакуирования углей при 450°. Можно предполагать, что в области небольших равновесных давлений адсорбция паров воды, в основном, обязана образованию водородных связей между адсорбируемыми молекулами воды и поверхностными окислами углеродных адсорбентов [13]. Следствием относительно малой энергии водородной связи являются низкие величины адсорбции.

Адсорбированные молекулы воды представляют собой своеобразны вторичные адсорбционные центры, которые за счет водородных связе могут удерживать другие молекулы. В результате на поверхности угл происходит с ростом давления появление островков двумерной конденсированной фазы, образованных удерживаемыми водородными связями молекулами воды. Вероятность этого процесса будет возрастать с повышением давления в некотором интервале по причине увеличения числ адсорбционных центров. При достаточно большом давлении островк сливаются и образуется сплошной конденсированный мономолекулярны слой. Резкий подъем изотермы в области средних относительных давлений, повидимому, связан с описанным своеобразным процессом образования островков двумерной жидкости, вплоть до их слияния.

При рассмотрении вопроса о стабильности образующихся на поверхности углеродных адсорбентов ассоциированных комплексов из молекул воды в форме островков конденсированной двумерной фазы необходим учитывать два фактора; первым из них являются поверхностные окислы играющие роль первичных адсорбционных центров, в качестве второг фактора следует считать относительно слабое в данном случае адсорбционное поле, создаваемое в основном дисперсионными силами. Если в газовой фазе молекулы воды не ассоциированы, так как энергия теплового движения достаточна для разрушения образующихся комплексов то в поверхностном слое поле адсорбента стабилизирует образующиес комплексы и они становятся устойчивыми [12].

Повышение адсорбционных потенциалов дисперсионных сил в мелких порах активного угля еще более увеличивает стабильность этих комплексов из ассоциированных молекул воды и делает возможным их образовани при несколько меньших относительных давлениях в газовой фазе. Возможно, что именно этот эффект обуславливает сдвиг области основног подъема изотермы сорбции водяных паров в сторону более низких относительных давлений для ряда углей прогрессирующей активации пр переходе от относительно крупнопористых к более мелкопористым углям [1].

Природа этого сдвига подлежит более детальному изучению. В частности, важно оценить возможное различие свойств поверхности в химическом смысле у образцов углей прогрессирующей активации, т. е. соответствующих разным обгарам в широком интервале этих величин.

После образования конденсированного мономолекулярного адсорбционного слоя при дальнейшем повышении относительного давления имее место полимолекулярная адсорбция паров воды, осложняемая процессо капиллярной конденсации при благоприятной пористой структуре активного угля. Для изученных образцов активных углей о капиллярно конденсации можно говорить после завершения основного подъем сорбционных ветвей изотерм, соответствующего образованию конденсированного монослоя. Об определяющей роли полимолекулярной адсорбци или капиллярной конденсации в процессе сорбции паров воды при относительных давлениях, превышающих 0,55, можно судить по предельны величинам сорбции, отнесенным к 1 м² поверхности активных углей. случае капиллярной конденсации на предельную величину сорбции пр относительном давлении, равном единице, будет преимущественно оказывать влияние объем заполняемых пор. Трудно представить себе, чт его величина будет прямо пропорциональна поверхности адсорбента. другой стороны, если определяющее значение имеет полимолекулярна адсорбция, то абсолютные величины предельной сорбции для разны образцов углей должны быть близки. В табл. 2 приведены соответствующие вычисления на основании опытных данных.

Практическое совпадение предельных величин сорбции паров вод a_s для непористой сажи и изученных образцов активных углей указывае на то, что в прямом сорбционном процессе область полимолекулярной а

сорбции простирается до высоких относительных давлений, близких к единице. Процесс капиллярной конденсации при сорбции в нашем случае может играть только весьма малую роль. Однако, если в результате полимолекулярной адсорбции и, отчасти, капиллярной конденсации при достижении предела сорбции будет объемно заполнена хотя бы часть более мелких пор активного угля, то не исключено, что в обратном десорбционном процессе опорожнение пор будет происходить в некотором интервале относительных давлений в соответствии с теорией капиллярной конденсации. Более детальному изучению этой стороны сорбционного процесса будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Таблица 2

Предельные величины сорбции для единицы поверхности активных углей

Адсорбент	Удельная поверхность s в м²/г	Предельная величина сорбции	
		a_s в мМ/г	$\alpha_s = \frac{a_s}{s}$ в мМ/м²
Сажа	103	2,21	0,021
Уголь 1	530	11,3	0,021
» 2	590	12,6	0,021
» 3	730	14,9	0,020
» 4	765	15,8	0,021

Таким образом, основная идея ранее развивавшихся нами представлений о сорбции водяных паров и именно об образовании конденсированной адсорбционной пленки, как необходимого условия для протекания процесса капиллярной конденсации, осталась неизменной [1]. Описанный процесс возникновения на поверхности углеродных адсорбентов двумерных островков из ассоциированных за счет проявления водородных связей молекул воды и их слияния представляет собой двумерый фазовый переход, во многом аналогичный поверхностной конденсации, т. е. фазовому переходу первого рода.

В свете результатов настоящего исследования интервал относительных давлений, в котором возможна капиллярная конденсация водяных паров в порах активного угля в прямом сорбционном процессе, сдвигается в область более высоких относительных давлений. Основной подъем сорбционной ветви изотермы не связан с капиллярной конденсацией, а представляет собой процесс образования мономолекулярного конденсированного адсорбционного слоя, т. е. этап, предшествующий капиллярной конденсации.

Следует заметить, что в некоторых случаях при подходящей пористой структуре активного угля завершение образования конденсированного адсорбционного слоя, как это имело место для изученных образцов углей, не выражается заметным перегибом сорбционной ветви изотермы в результате налагающегося процесса капиллярной конденсации.

ВЫВОДЫ

1. Детально изучены сорбционные ветви изотерм сорбции водяных паров на непористой термически обработанной саже с известной величиной удельной поверхности и на ряде образцов активных углей.

2. Показано, что для сажи и активных углей основной подъем изотермы сорбции до точек их перегиба отвечает мономолекулярной адсорбции. Область полимолекулярной адсорбции в прямом сорбционном процессе простирается до высоких относительных давлений, близких к 0,95. Процесс капиллярной конденсации для исследованных образцов активных углей не играет существенной роли.

3. Изложены развиваемые в нашей лаборатории представления о механизме сорбции паров воды углеродными адсорбентами, связанные с ги-

потезой об определяющей роли водородных связей в адсорбции водяных паров. Показано, что экспериментальные данные находятся в соответствии с этими представлениями.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ **21**, 1373 (1947).
2. E. O. Wiig a. A. J. Juhola, J. Am. Chem. Soc. **71**, 561 (1949).
3. A. J. Juhola a. E. O. Wiig, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2069 (1949).
4. М. Дубинин и Е. Заверина. Acta Physico-chim. URSS **4**, 647 (1936).
5. S. Brunauer, P. H. Emmett a. E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
6. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН **92**, 361 (1954).
7. R. N. Smith, C. Pearce a. H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5595 (1950).
8. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1366 (1944).
9. В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченов и С. Г. Чепурной, ДАН **84**, 301 (1952).
10. М. М. Дубинин, ДАН **84**, 593 (1952).
11. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев, ДАН **86**, 95 (1952).
12. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 6, 957.
13. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН **92**, 105 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. СМЯЛОВСКИЙ и З. ШКЛЯРСКАЯ-СМЯЛОВСКАЯ

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

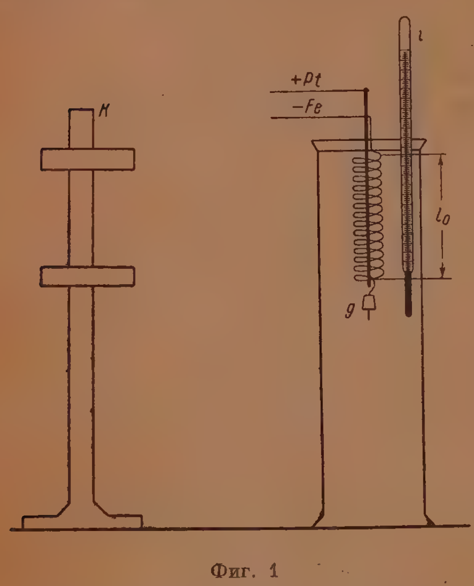
Известные до сих пор методы исследования механизма и кинетики электронных процессов не позволяют дать однозначное объяснение природы некоторых важных явлений, сопровождающих разряд ионов и выделение газов во время электролиза. В особенности это касается проблемы перенапряжения водорода, которое издавна является предметом многих исследований и дискуссий между сторонниками теории замедленного разряда ионов [1] и представителями других взглядов, например адсорбционной гипотезы [2]. Также до сих пор не выяснен надлежащим образом механизм проникания катодного водорода внутрь металла, который в последние годы был исследован, в частности, Полукаровым [3], Лилем [4] и Гликманом и Снежковой [5].

В предыдущих наших работах [6] показано, что интересные результаты как с точки зрения механизма катодных процессов, так и диффузии водорода можно получить, наблюдая удлинение тонкой проволоки, являющейся катодом во время электролиза водных растворов кислот или оснований. Атомы водорода, которые проникают внутрь металла, являются причиной возникновения внутренних давлений и механических напряжений, вызывающих изменения длины проволоки, которые легко измеримы. Доказано, что изменения длины проволоки из мягкой стали под влиянием наводораживания тем больше, чем больше степень рекристаллизации металла после наклепа. На основании сравнительных механических испытаний доказано, что величина растягивающих напряжений, возникших в материале железного катода вследствие насыщения водородом в растворе 1 N серной кислоты с добавкой тиомочевины или других веществ, замедляющих скорость реакции рекомбинации атомов водорода в молекулы, достигает вероятного значения 14 кг/мм^2, что соответствует давлению 1400 атм. В связи с этим надо полагать, что не меньшие давления должны возникать на поверхности раздела фаз между действующим катодом и электролитом. Когда раствор не содержит отрицательных катализаторов перехода $2\,H \rightleftarrows H_2$, тогда это давление создается главным образом молекулярным водородом, который не способен проникать внутрь железа, но в присутствии веществ, тормозящих вышеупомянутый переход, наступает удлинение промежутка времени существования атомов H в соприкосновении с поверхностью катода, что в свою очередь является причиной возникновения большого парциального давления атомного водорода и проникания этого газа внутрь металла. Органические ингибиторы коррозии, как, например, дибензилсульфоксид, адсорбируются на поверхности катода. Это вызывает увеличение краевого угла смачивания граничной поверхности между катодом, электролитом и газом, а в связи с этим увеличение размеров пузырьков газа [7] и уменьшение давления водорода на поверхности катода. Такие вещества, следовательно, тормозят процесс проникания водорода внутрь металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принцип нового метода исследования диффузии катодного водорода

В ходе исследований деформаций железных катодов под влиянием наводораживания констатировано, что тонкая проволока или лента, со гнутая в виде буквы С, распрямляется под действием проникания атом ного водорода, аналогично ма нометрическим трубкам Бурдо на. Вследствие возникновения больших давлений во внутрен них межкристаллических или внутрикристаллических пусто тах материала железного като да создаются силы, стремящие ся к увеличению радиуса кри визны согнутого катода. Дей ствие этих сил можно обнару жить только в случае объекто с небольшим сечением, подда ющихся, в определенных усло виях, насквозь насыщению во дородом, в случае отожжен ного металла, способного пластическим деформациям под действием небольших напря жений. Этот эффект может быть увеличен, если применять катоды из проволоки, согнутой в виде плоской или цилин дрической спирали.



Фиг. 1

Фиг. 1 представляет собой установку, предназначенную для такого рода измерений. Здесь *Fe* обозначает исследуемую спираль, являющуюся катодом в растворе 1 *N* серной кислоты. Нижний конец спирали нагружен стеклянной гирькой, которая в погруженном состоянии в растворе ве сила ~4 г. Первоначальный диаметр витков спирали равнялся 22 мм число витков в опытах по влиянию концентрации мышьяка, дибензил сульфоксида и плотности тока было $b = 14$, первоначальная длина спи рали, погруженной в растворе, $l_0 = 50$ мм, а полная длина железной про волоки, которая свита в спираль, $L = 1000$ мм. В опытах по действию разных каталитических ядов соответствующие значения были: $b =$ $= 7$ витков; $l_0 = 25$ мм; $L = 500$ мм. Под влиянием катодной поляриза ции в присутствии веществ, тормозящих реакцию рекомбинации атомов водорода в молекулы, радиус кривизны отдельных витков железной про волоки несколько увеличивался, вследствие чего вся спираль соответст венно удлинялась; изменения длины спирали измерялись катетометром К с двумя отсчетными трубами.

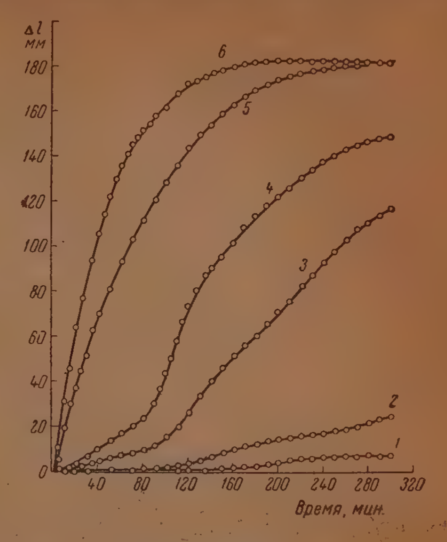
Анодом служила или прямая платиновая проволока диаметром 1 мм совпадающая с геометрической осью железной спирали, как это показано на фиг. 1, или же платиновая сетка, окружающая спираль. Способ уста новки анода не влиял на результаты измерений.

Примеры применения нового метода

Исследование проведено на железной проволоке диаметром 0,45 мм имеющей следующий химический состав (в процентах):

C	Mn	P	S	Cu	Ni
0,09	0,35	0,028	0,048	0,47	0,03

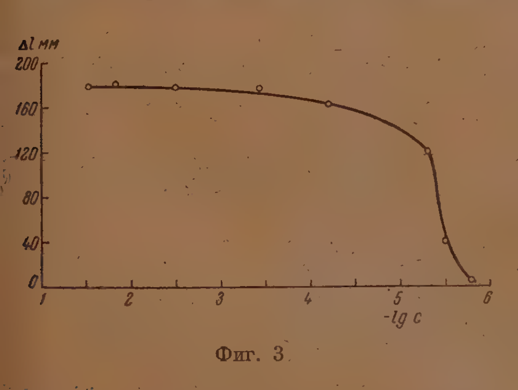
После приготовления нужного числа спиралей для проведения целой серии измерений они были отожжены в атмосфере водорода в течение 30 мин. при температуре 900° с целью рекристаллизации, удаления всяких напряжений и устранения загрязнений органическими веществами поверхности проволоки. Каждая спираль предназначена для проведения только одного измерения.



Фиг. 2. *1*—0,0015 мг/л; *2* — 0,003 мг/л; *3* — 0,0045 мг/л; *4* — 0,06 мг/л; *5* — 3,04 мг/л; *6* — 30,4 мг/л

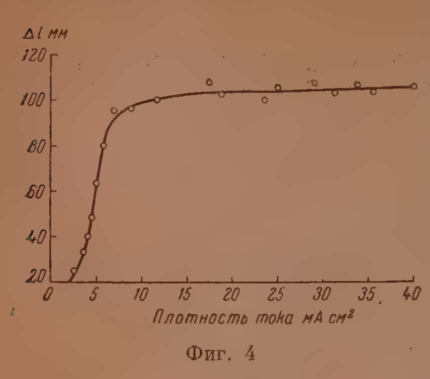
В начале исследований было выяснено влияние температуры в пределах 15—50° на длину спирали; спираль погружалась в дестиллированную воду и не поляризовалась. В этих условиях не обнаружено никаких эффектов. Как установили опыты, спираль не поддается деформации под влиянием катодной поляризации в растворе чистой серной кислоты. Если же электролиз происходил в присутствии некоторых элементов V и VI групп периодической системы, известных своей способностью отравлять контактные катализаторы, тогда происходило быстрое удлинение спирали, которое нередко поддавалось наблюдению невооруженным глазом и достигало в некоторых случаях больше чем 1000% первоначальной длины спирали. Эти эффекты необратимы, что указывает на пластический характер деформации.

Величина изменения длины спирали Δl под влиянием насыщения катодным водородом должна, без сомнения, находиться в количественном соотношении со значением внутреннего давления газа, накопленного в структуре металла; она устанавливается в опытах с удовлетворительной воспроизводимостью, и таким образом на основании измерений изменения длины спирали можно судить о ходе проникания водорода в металл. На фиг. 2 показаны результаты наблюдений над удлинением спирали, имеющей число витков $b=14$, в условии насыщения водородом при температуре 20° и действии тока плотностью 0,018 А/см² в растворе 1 *N* серной кислоты с добавкой разных концентраций As_2O_3. На оси абсцисс отложено время от момента начала электролиза в минутах, а на оси ординат — наблюдаемые удлинения сирали. В подписи к фиг. 2 указаны значения концентрации в пересчете на мышьяк в миллиграммах на 1 л раствора кислоты. Как видно из хода этих кривых, увеличение концентрации мышьяка от 0,0015 до 3 мг/л вызывает значительное ускорение раскручивания спирали и достижение большего конечного значения Δl, соответствующего определенному конечному давлению водорода, накопленного в проволоке.



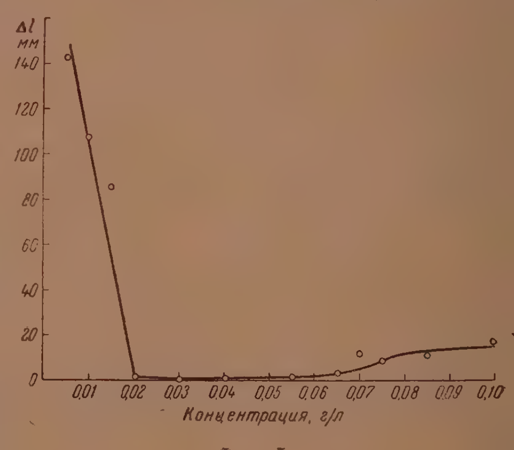
Фиг. 3

На фиг. 3 приведена зависимость конечного значения Δl от концентрации мышьяка, выраженной в отрицательных логарифмах содержания этого элемента в граммах на литр раствора в таких же физических условиях, как вышеуказанные (фиг. 2). На этом графике показано, что увеличение концентрации мышьяка в растворе сверх определенного граничного значения, равного приблизительно 0,1 мг/л, уже не вызывает дальнейшего роста конечного значения Δl.



Фиг. 4

На фиг. 4 показана зависимость конечных значений удлинений Δl от плотности тока в миллиамперах на 1 см² поверхности катода, а на фиг. 5 — зависимость Δl от концентрации дибензилсульфоксида в граммах на 1 л раствора 1 N серной кислоты. В этих опытах применялась постоянная концентрация мышьяка, равная 1,5 г/л, и поддерживалась постоянная температура, равная 20°. Как видно из хода кривой фиг. 5, дибензилсульфоксид при содержании 0,03 г/л совершенно тормозит процесс диффузии водорода, но при более высоких концентрациях (свыше 0,05 г/л) тормозящий эффект уменьшается. Этот факт можно объяснить разложением молекул дибензилсульфоксида под влиянием электролиза. Измерения влияния концентрации дибензилсульфоксида, результаты которых представлены на фиг. 5, были произведены при катодной плотности тока, равной 0,018 А/см². При более высоких плотностях тока наблюдалось перемещение минимума кривой к большим концентрациям дибензилсульфоксида в растворе.



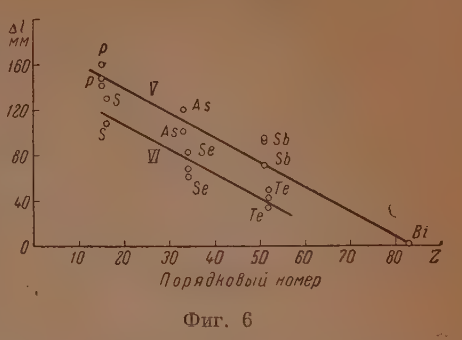
Фиг. 5

Особенно интересные результаты дало сравнение действия разных элементов V и VI групп периодической системы на конечное значение удлинения спирали (фиг. 6). Эти измерения произведены на спиралях, имеющих число витков $b=7$. Катодная плотность тока равнялась 0,036 А/см², а температура 20°. Исследовано влияние элементов: Bi, Sb, As и P группы V, а также Te, Se и S группы VI периодической системы. Висмут, селен, теллур и сурьму добавляли в раствор в виде окислов, серу — в виде сероводорода, а фосфор в виде фосфористого водорода. Ионы серной и фосфатной кислот не вызывали проникания водорода в железный катод. Азот ни в виде NH_4^+, ни в виде NO_3^- также не давал удлинения спирального катода.

Все эти элементы качественно обнаружили ход зависимости Δl от концентрации, аналогичный полученному в случае мышьяка (фиг. 3), но положения перегибов на кривых разные для каждого элемента. Для всех этих элементов применялись концентрации выше граничной. На фиг. 6 для сравнения сопоставлены значения конечных удлинений Δl в зависи-

мости от порядкового номера. Несмотря на некоторый разброс результатов измерений, характер функции представляется определенным; он указывет, что действие элементов V группы вообще сильнее, чем элементов VI группы периодической системы, а также, что действие уменьшается по мере роста атомного веса элементов данной группы.

В ходе опытов по исследованию влияния теллура не удалось подтвердить наблюдения, сделанного Полукаровым [3], будто присутствие сернокислого натрия или магния в растворе кислоты тормозило процесс наводораживания стали. В наших опытах такого рода эффекта не обнаружено. Не подтвердилось также предположение Полукарова, что существует связь между возникновением коллоидных частиц в растворе и наводораживанием железных катодов, но этот вопрос требует дополнительных исследований.



Фиг. 6

ВЫВОДЫ

1. Поведение спиралей из железной проволоки во время катодной поляризации указывает на пригодность описанного метода для исследования механизма катодных процессов, в особенности для исследования влияния состава электролита и условий хода электролиза на вид выделяющегося на катоде водорода.

2. Подтверждены выводы, полученные на основании предыдущих наших работ, что на поверхности работающего катода должно существовать высокое давление водорода, значение которого особенно зависит от плотности тока и от факторов электрокапиллярного характера. В присутствии в растворе следов некоторых элементов V и VI групп периодической системы наступает замедление реакции рекомбинации атомов водорода в молекулы, вследствие чего в давлении, действующем на поверхность катода, значительное участие принимает водород в атомном состоянии, что, в свою очередь, является причиной проникания этого газа внутрь структуры железа.

3. Разная способность каталитического торможения реакции рекомбинации атомов водорода в молекулы, проявляемая отдельными элементами V и VI групп периодической системы (фиг. 6), связана, вероятно, с различной устойчивостью водородных соединений соответствующих элементов. Азот, дающий прочное соединение NH_3, не проявляет каталитических свойств; висмут, водородное соединение которого очень неустойчиво, проявляет очень слабую способность замедления реакции рекомбинации, а фосфор, сера, мышьяк, сурьма, селен и теллур тормозят эту реакцию в сильной степени в зависимости от валентности и атомного веса этих элементов.

Польская Академия наук
Отделение третье

Поступило
12.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, ЖФХ 26, 1854 (1952); 27, 1117 (1953).
2. Н. И. Кобозев, ЖФХ 26, 112, 438 (1952).
3. М. Н. Полукаров, ЖПХ 21, 611 (1948).
4. F. Lihl, Archiv für Metallkunde 1, 16 (1946).
5. Л. А. Гликман и Т. Н. Снежкова, ЖТФ 22, 1104 (1952).
6. М. Смяловский и З. Шклярская-Смяловская, Бюллетень Польской Академии наук, отд. третье 1, 159 (1953); Roczniki Chemji 27, № 4 (1953).
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 222.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

З. А. СОЛОВЬЕВА и А. Т. ВАГРАМЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ СОВМЕСТНОМ РАЗРЯДЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ВОЛЬФРАМА

Получение сплавов вольфрама с различными металлами является в настоящее время актуальным вопросом. За последние годы в литературе появилось много работ, посвященных этой проблеме. Обзор и обстоятельный анализ этих работ до 1940 г. имеется в статье Скляренко и Дружининой [1]. Более практичным способом является получение вольфрама из водных растворов, поэтому большинство работ велось именно в этом направлении.

Трудность получения вольфрама из водных растворов заключается в том, что на катоде происходит преимущественное выделение водорода вследствие сильно отрицательного потенциала выделения вольфрама и низкого значения перенапряжения водорода на нем. Среди работ по получению вольфрама и его сплавов из водных растворов особенно следует подчеркнуть работу Гольц и Харламова [2], которые, исследуя в 1936 г. поляризационные кривые при осаждении вольфрам — никель, показали снижение поляризации при осаждении никель —вольфрам по сравнению с одним никелем, а также указали на то, что степень этого снижения увеличивается с повышением температуры, что влечет за собой увеличение концентрации вольфрама в осадке.

Дальнейшие иностранные работы в области получения вольфрамовых сплавов развивались в направлении, указанном Гольц и Харламовым, а именно: увеличение деполяризующего действия соосаждающегося с вольфрамом металла путем повышения температуры, а также введением в раствор аммонийных солей. Работы по получению вольфрамовых сплавов направлены в основном на подбор состава электролита и режима процесса электролиза с целью получения качественного сплава [3]. Исследованием же механизма процессса осаждения электролитических сплавов вольфрама занимались очень мало. В последнее время появились две работы Гольта и его сотрудников [4], посвященных вопросу механизма совместного разряда ионов вольфрама и металлов железной группы.

В этих работах была предложена теория так называемого «каталитического восстановления» металла. Согласно этой теории, вольфрам из водных растворов восстанавливается в присутствии Ni, Fe, Co в результате их каталитического действия. При этом Гольт и Веллер предполагали, что на катоде имеют место следующие две реакции:

$$Me^{++} + 2e \rightarrow M; \quad (1)$$

$$WO_4^{--} + 8H^+ + 6e \rightarrow W + 4H_2O. \quad (2)$$

Реакция (1) протекает на катоде, пока он не покроется полностью тонким слоем осадка одного из металлов железной группы, который способствует протеканию реакции (2). Когда металл железной группы (катализатор) покрывается слоем вольфрама, реакция (2) прекращается и снова протекает реакция (1) с образованием слоя катализатора.

Таким образом, на катоде происходит периодическое отложение металла железной группы (катализатора) и вольфрама. Основанием для подобной точки зрения служили полярографические исследования и исследование структуры электролитических сплавов, проведенное Бреннером, Бурктид и Сеегмиллер [5]. Гольт и Веллер при этом отмечают, что попытки измерения потенциала при элекроосаждении сплава «прямым» методом не дают воспроизводимых результатом. В последней работе Кларка и Литцке при помощи меченых атомов было показано, что вольфрам осаждается на ряде металлов (Pb, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cr, W, Cu, Ag, Pt), однако продуктом электрохимической реакции является не чистый металл, а окиси вольфрама. При этом было отмечено, что наибольшее количество вольфрама выделяется в случае металлов железной группы. Из приведенных работ остаются неясными следующие вопросы:

1. Происходит ли выделение вольфрама в результате «каталитического» восстановления водородом или же имеет место деполяризация в результате образования химического соединения или твердых растворов между вольфрамом и совместно осаждающимся металлом, как в случае разряда ионов натрия на ртутном катоде?

2. Имеет ли место задержка разряда ионов соосаждающегося металла при получении вольфрамового сплава в результате комплексообразования и выравнивание с потенциалом выделения вольфрама?

Нами для исследования механизма осаждения сплава применялся прямой метод измерения потенциалов, несколько отличающийся от обычного метода возможностью с любой скоростью фиксировать на фотопленку непрерывное изменение потенциала электрода в отличие от обычного компенсационного метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения

Измерение потенциалов электрода производилось при помощи высокоомного катодного вольтметра с силой тока на выходе 10^{-12} А и короткопериодного зеркального гальванометра чувствительностью 10^{-6} А/мм и периодичностью $^1/_{100}$ сек. Такой метод позволяет производить измерение потенциалов без отбора значительных токов.

В качестве электролитической ячейки применялся стеклянный сосуд емкостью в 50 см³. Катодом служило торцевое сечение медной или железной проволоки, впаянной в стекло, причем катодная поверхность составляла около 0,002 см²; анодом служила железная или вольфрамовая проволока. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный полуэлемент. Изменение потенциала электрода в виде светового отражения гальванометра записывалось на фотопленку, намотанную на барабан и вращающуюся со скоростью 1,5 мм/сек.

На фиг. 1 приведена одна из полученных таким образом фотопленок. На фотопленке представлено изменение катодной поляризации для железного электрода со временем. По оси ординат — потенциал в mV, по оси абсцисс — время в секундах. Запись потенциала на фотопленку производилась следующим образом. Вначале на пленку записывалось нулевое положение гальванометра, соответствующее значению потенциала каломельного полуэлемента, по отношению к которому отсчитывались все значения потенциалов. Эта линия записывалась в виде ряда отдельных участков по всей линии пленки (нижняя пунктирная линия). При включении поляризующего тока смещение светового отражения гальванометра по сравнению с нулевой линией соответствует потенциалу выделения металла φ_1. Для определения стационарного потенциала электрода φ_0 поляризующий ток выключался через некоторое время электролиза и положение светового отражения зеркального гальванометра через 15 сек.

(время, достаточное для установления потенциала) будет характеризовать φ_0. Отклонение гальванометра при повторном включении тока соответствует потенциалу выделения металла на свежеосажденной одноименной поверхности катода. Таким образом, перенапряжение выделения металла будет выражаться разностью

$$\eta = \varphi_1 - \varphi_0.$$

Результаты опытов

Для изучения механизма осаждения сплава нами изучалась вначале катодная поляризация в лимоннокислых растворах, содержащих ионы железа и ионы вольфрама в отдельности, а затем — при совместном разряде. Растворы содержали, согласно Гольту, 66 г/л лимонной кислоты, 50 г/л Na_2WO_4, 2 г/л Fe^{++} и Fe^{+++} и NH_4OH до pH 8—8,5.

Катодная поляризация при электролизе растворов, содержащих ионы железа

Исследование поляризации железа проводилось в зависимости от плотности тока, температуры и заряда ионов железа в лимоннокислых растворах. На фиг. 2 представлено изменение поляризации во времени при электроосаждении железа из лимоннокислого раствора при температуре 25° и плотности тока 5 А/дм². На фиг. 2 видно, что потенциал выделения железа при этих условиях составляет 1093 mV (левый верхний участок), стационарный потенциал железа 727 mV (средний участок) и перенапряжение 366 mV.

Влияние температуры. Изучение поляризации железного электрода показало, что температура электролиза оказывает большое влияние на поляризацию и перенапряжение при выделении железа. Результаты исследования приведены в табл. 1; в ней даны данные двух параллельных опытов. Как видно из табл. 1, точность измерения находится в пределах 20—30 mV, так как необходимость поместить на фотопленку шириной 70—80 мм величину поляризации порядка 1000 mV не позволяет увеличить чувствительность измерения свыше 15—20 mV на 1 мм отклонения гальванометра. Из табл. 1 видно, что при повышении температуры разряд ионов железа облегчается на 80—100 mV.

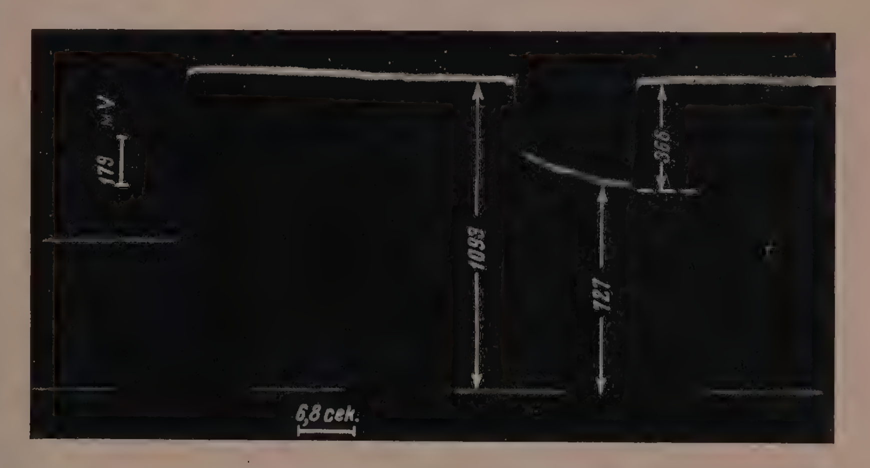
Таблица 1

Температура в °С	Потенциал выделения в mV	Стационарный потенциал железа в mV	Перенапряжение при i = 5 А/дм² в mV
16	1067	690	379
	1095	727	366
70	948	690	253
	930	690	241

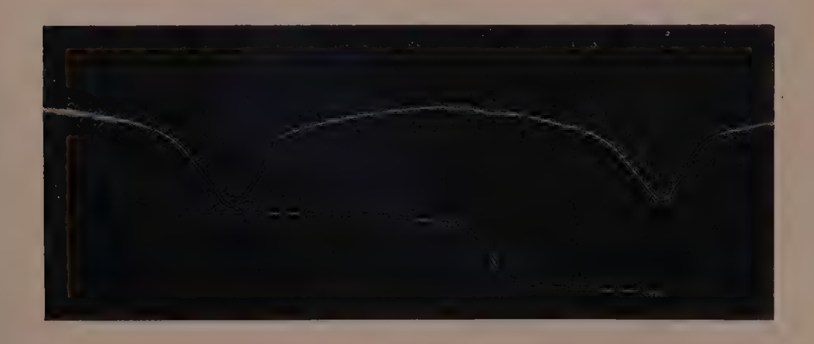
Плотность тока. Влияние плотности тока на поляризацию железа изучалось быстрым методом снятия поляризационных кривых. На фиг. 3 представлена поляризационная кривая для железного электрода. Из фиг. 3 видно, что величина поляризации в зависимости от плотности тока меняется не линейно. Форма кривой аналогична поляризационной кривой никеля, полученной из сернокислых растворов [6]. Согласно кривой, величина перенапряжения при плотности тока i =5 А/дм² составляет 374 mV. При снятии поляризационной кривой с различной скоростью величина поляризации не меняется, что указывает на отсутствие концентрационной поляризации. Пунктирная кривая на фиг. 3 представляет собой стационарный потенциал железа при pH 8, который составляет 715 mV. Как видно из кривой, стационарный потенциал через некоторое время резко смещается в положительную сторону до значения, соответствующего потенциалу меди, что является результатом саморастворения железа в этих растворах.



Фиг. 1. Изменение катодной поляризации со временем до и после выключения тока



Фиг. 2. Изменение катодной поляризации со временем при электросаждении железа из лимоннокислого раствора при температуре 25°C и плотности тока 5 А/дм²



Фиг. 3. Изменение поляризации с плотностью тока при электроосаждении железа (пунктирная линия — изменение потенциала электрода со временем после выключения тока)

Катодная поляризация при электролизе растворов, содержащих ионы вольфрама

При электролизе растворов, содержащих только ионы вольфрама без соосаждающегося металла, не удается обнаружить выделение вольфрама ни аналитическими способами, ни электрохимическими (например измерением стационарного потенциала).

Катодная поляризация при электролизе растворов, содержащих ионы железа и вольфрама

Изучение поляризации при совместном электроосаждении железа и вольфрама показало, что потенциал выделения сплава из лимонной кислоты при pH 8,1, комнатной температуре и плотности тока $i = 5$ А/дм² 978 mV, стационарный потенциал сплава— 682 mV и перенапряжение — 300 mV. Таким образом, потенциал выделения сплава железо — вольфрам ниже приблизительно на 120 mV по сравнению с выделением одного железа.

Сравнить потенциал выделения сплава железо — вольфрам с потенциалом выделения чистого вольфрама нельзя, так как последний не удается выделить из водных растворов. По сравнению же с нормальным потенциалом вольфрама потенциал выделения сплава железо — вольфрам (из термодинамических расчетов) снижен на 300 mV.

Влияние температуры электролиза на поляризацию при электроосаждении сплава представлено в табл. 2. Как видно из табл. 2, при повышении температуры до 70° выделение сплава железо—вольфрам облегчается на 100 mV.

Таблица 2

Температура в °С	Потенциал выделения в mV при $i = 5$ А/дм²	Стационарный потенциал в mV при $i = 5$ А/дм²
18	978	632
	978	672
70	879	628
	897	646

Таблица 3

Температура в °С	Снижение потенциала выделения сплава в mV		$\frac{\Delta\varphi_W}{\Delta\varphi_{Fe}}$
	по сравнению с нормальным потенциалом вольфрама $\Delta\varphi_W$	по сравнению с потенц. выделения железа $\Delta\varphi_{Fe}$	
20	320	109	2,9
70	430	208	2,1

Из приведенных данных видно, что потенциал выделения железа при плотности тока $i = 5$ А/дм² и комнатной температуре равен 1087 mV, при 70°—930 mV, потенциал же выделения сплава при 20°—978 mV, а при 70°—879 mV. Для наглядности приводится табл. 3, характеризующая снижение потенциала выделения сплава по сравнению с выделением железа и вольфрама. Из этих данных видно, что чем положительнее потенциал выделения сплава, тем меньше становится относительное расхождение между потенциалами выделения железа и вольфрама. Таким образом, повышение температуры способствует смещению потенциала выделения сплава в положительную сторону, а следовательно, увеличивает концентрацию вольфрама в осадке.

Обсуждение результатов

Для получения сплава железо — вольфрам нужно сблизить потенциалы выделения обоих компонентов, чтобы сделать возможным их одновремен-

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

Ю. А. ШМИДТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СТЕКЛООБРАЗНОГО БИСИЛИКАТА НАТРИЯ

В предыдущей статье нами было описано взаимодействие с водой и растворами соляной кислоты стеклообразных силикатов натрия [1]. В настоящем сообщении описывается взаимодействие с различными водными растворами стеклообразного бисиликата натрия, изученное нами более детально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

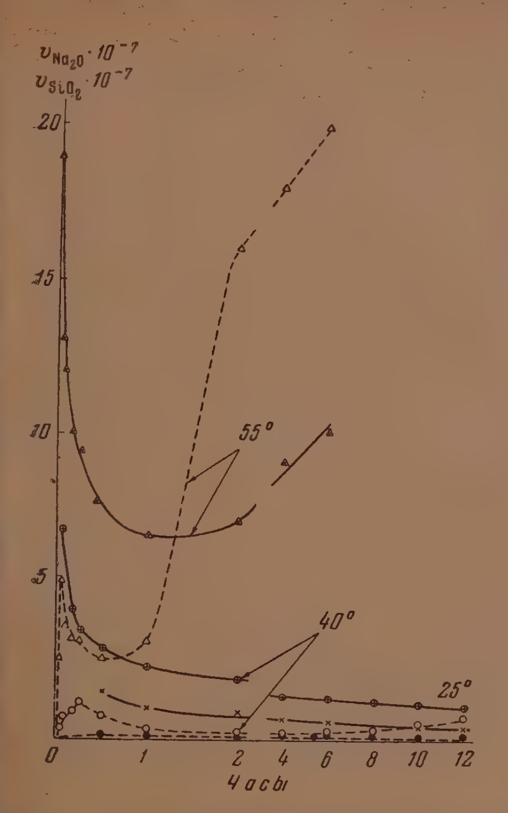
Методика проведения опытов описана нами ранее [1]. Для характеристики процессов взаимодействия нами применяются следующие величины: n_{Na_2O} и n_{SiO_2} — количества соответствующих окислов, перешедших в раствор из стекла в г-мол./см^2; v_{Na_2O} и v_{SiO_2} — средние скорости перехода этих окислов в раствор в г-мол./см$^2\cdot$мин.; δ — толщина кремнеземистой пленки на поверхности [1].

В опытах при 40°, наряду с перемешиванием раствора мешалкой, испробовано также энергичное (~1000 циклов/мин.) встряхивание образца в жидкости, что способствует эффективному удалению с поверхности растворимых продуктов взаимодействия стекла с раствором. В начале опыта улучшение перемешивания путем встряхивания увеличивает скорость перехода в раствор Na_2O в ~1,5 раза; в дальнейшем же (после 1 часа) эта скорость оказывается близкой к значениям, полученным в опытах с мешалкой. Это позволяет предполагать, что в начале опыта у поверхности стекла образуется щелочной диффузионный слой; в дальнейшем же концентрация щелочи у поверхности уменьшается и сближается с концентрацией ее в растворе. Более энергичное удаление щелочи с поверхности путем встряхивания приводит к уменьшению v_{SiO_2}, особенно значительному в начале опыта. В остальном характер наблюдаемых закономерностей аналогичен наблюдаемому при перемешивании раствора мешалкой.

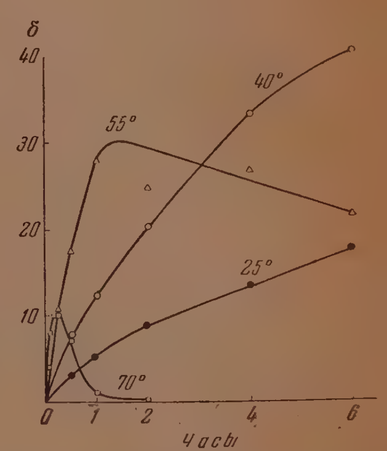
Для изучения влияния температуры были поставлены опыты при 25, 40, 55, 70 и 100°, их результаты приведены в табл. 1. Зависимость от времени величин v_{Na_2O}, v_{SiO_2} и δ изображена на фиг. 1 и 2. При температурах 25 и 40° происходит в основном выщелачивание стекла, приводящее к образованию на поверхности остаточной кремнеземистой пленки, толщина которой непрерывно растет. С повышением температуры скорость перехода в раствор компонентов стекла, особенно кремневой кислоты, сильно увеличивается, а так как в опытах при 55 и 70° концентрация щелочи в растворе очень быстро увеличивается, то толщина остаточной пленки, достигнув определенного предела, начинает затем уменьшаться. Вследствие этого величина v_{Na_2O}, которая в начале указанных опытов уменьшается, затем начинает возрастать. Зависимость скорости перехода в раствор кремневой кислоты от времени выражается кривыми, обнаруживающими

наличие максимума, который с повышением температуры становится более резко выраженным и сдвигается по времени ближе к началу опыта.

При взаимодействии стеклообразного бисиликата натрия с водой концентрация щелочи в растворе увеличивается, т. е. происходит возрастание концентрации ионов натрия и уменьшение концентрации ионов водорода. Для изучения влияния на ход процесса изменения концентраций указанных ионов были проделаны опыты по взаимодействию бисиликата натрия с 0,01, 0,1 и 1,0 N растворами хлористого натрия, а также с 0,01 N растворами соляной кислоты и едкого натра. Результаты этих опытов, проведенных при температуре 40°, изображены на фиг. 3 и 4. С увеличением концентрации хлористого натрия, а также с уменьшением концентрации ионов водорода значения n_{Na_2O} несколько уменьшаются, значения же n_{SiO_2}, напротив, сильно увеличиваются. Проверочные определения кремневой кислоты в растворе с предварительным нагреванием его со щелочью показали, что во всех опытах кремневая кислота переходила в раствор в молекулярной (или близкой к ней) степени дисперсности.



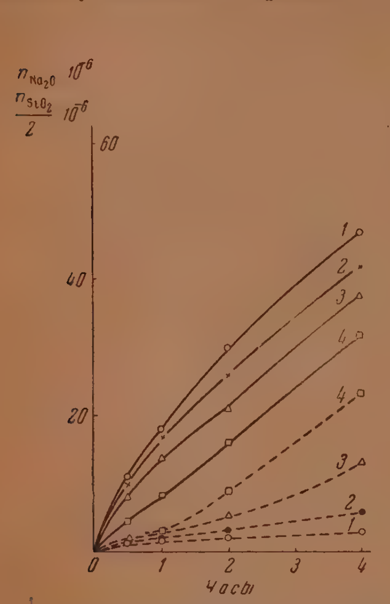
Фиг. 1. Зависимость от времени скорости перехода в раствор Na_2O и SiO_2 в г-мол./см²: ——— — v_{Na_2O}; – – – — v_{SiO_2}



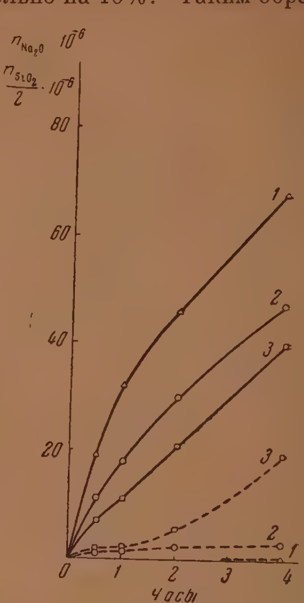
Фиг. 2. Зависимость толщины остаточной кремнеземистой пленки δ (в микронах) от времени при различных температурах

Взвешивание образцов до и после опыта показало, что потеря их в весе была меньше, чем вес найденных в растворе анализом компонентов. Поверхность образцов после высушивания покрывалась трещинами. Все это указывает на наличие воды в поверхностном слое. Содержание воды, отнесенное к оставшемуся в поверхностном слое количеству кремнезема, составляет при комнатной температуре по расчету ~30 вес. %. Исключение составляли опыты при 70 и 100°, в которых практически шло растворение бисиликата натрия. Потеря в весе образцов совпадала в этом случае с весом найденных в растворе анализом компонентов, а поверхность их после высушивания не отличалась по виду от исходной.

Далее, порошок бисиликата натрия с размером зерен в 140—200 μ был обработан полностью 0,01 N соляной кислотой. Состав его после высушивания на воздухе при комнатной температуре оказался следующим: SiO_2 — 81,2%; Na_2O — 0,54%; H_2O — 18,3%. Обработка аналогичным образом нитей из бисиликата натрия диаметром ~100 μ показала, что толщина их увеличивается при этом приблизительно на 10%. Таким образом,



Фиг. 3. Взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с растворами хлористого натрия: *1* — вода: *2* — 0,01 N NaCl; *3* — 0,1 N NaCl; *4* — 1,0 N NaCl; ——— — n_{Na_2O}; - - - - - — $\frac{n_{SiO_2}}{2}$



Фиг. 4. Взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с растворами соляной кислоты и едкого натра: *1* — 0,01 N HCl; 2 — вода; *3* — 0,01 N NaOH; ——— — n_{Na_2O}; - - - - — $\frac{n_{SiO_2}}{2}$

несмотря на значительное содержание воды, набухание кремнеземистой пленки, образующейся на поверхности бисиликата натрия, повидимому, невелико.

Обсуждение результатов

Как указывалось в предыдущей статье, первичным процессом взаимодействия силикатов натрия с водой является реакция обмена ионов натрия стекла на ионы водорода раствора:

$$Na^+_{\text{стекло}} + H^+_{\text{раствор}} \rightleftarrows H^+_{\text{стекло}} + Na^+_{\text{раствор}}.$$

Из экспериментальных данных известно, что обмен ионов между поверхностью твердого тела (в частности, стекла) и раствором протекает с большой скоростью [2, 3, 4]. Благодаря этому быстро достигается состояние равновесия, при котором концентрации ионов в твердой фазе на границе с раствором определяются составом раствора в соответствии с законом обмена ионов [5]. Обмен ионов между стеклом и раствором положен Никольским [6] в основу теории стеклянного электрода, получившей подтверждение в ряде последующих работ [7, 8, 9]. Теория стеклянного электрода

рассматривает обмен ионов на границе между стеклом и раствором в равновесных условиях, отвлекаясь при этом от процессов, связанных с разрушением стекла. При изучении кинетики взаимодействия стекла с водой наблюдаемые явления оказываются более сложными, так как, наряду с процессом обмена ионов, на поверхности начинают играть роль также диффузия ионов в твердой и жидкой фазах и изменение со временем толщины остаточной кремнеземистой пленки. При взаимодействии стеклообразного бисиликата натрия с водой на поверхности его в результате замены ионов натрия стекла на ионы водорода из раствора сразу же образуется кремнеземистая пленка. Поэтому переход ионов натрия, обменивающихся на ионы водорода, из стекла в раствор складывается в этом случае из ряда процессов:

1. **Диффузия ионов в кремнеземистой пленке.** Скорость ее определяется толщиной кремнеземистой пленки, разностью концентраций в ней ионов натрия и коэффициентом диффузии ионов в пленке. Последний, в свою очередь, зависит от природы обменивающихся ионов и структуры пленки.

2. **Переход ионов с поверхности пленки в раствор.** На основании литературных данных можно считать, что переход ионов с поверхности пленки в раствор и в обратном направлении происходит, по сравнению с процессами диффузии, достаточно быстро, вследствие чего концентрации ионов в пленке на границе с раствором, если и не соответствуют равновесным, то во всяком случае стремятся к ним приблизиться.

3. **Диффузия ионов в растворе.** Скорость этого процесса зависит в основном от коэффициента диффузии ионов в растворе и разности концентраций щелочи у поверхности и в растворе.

Образование кремнеземистой пленки на поверхности заметно тормозит переход в раствор ионов натрия. Это указывает на то, что в данном случае наиболее медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является диффузия ионов в пленке. Скорость этой диффузии зависит от разности концентраций в пленке ионов натрия. Так как концентрация ионов натрия на границе между неизмененным стеклом и пленкой постоянна, эта разность определяется величиной их концентрации на границе пленки с раствором. Последняя же, в свою очередь, связана с составом раствора уравнением закона обмена ионов:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a_{Na^+} \cdot a'_{H^+}} = K,$$

где a_{H^+} и a_{Na^+} — активности ионов в растворе; a'_{H^+} и a'_{Na^+} — их активности в кремнеземистой пленке на границе с раствором [6].

Из опытов со стеклянным электродом известно, что величина константы K для стекол, не содержащих борного ангидрида или окиси алюминия, весьма мала. Поэтому в кислой среде концентрация ионов натрия в пленке на границе с раствором близка к нулю, вследствие чего разность их концентраций в пленке имеет наибольшее значение и практически не зависит от концентрации ионов водорода в растворе. В результате этого, несмотря на бо́льшую толщину кремнеземистой пленки в этом случае, скорость перехода из стекла в раствор ионов натрия имеет наибольшие значения и, как это видно из данных предыдущей статьи, не зависит от концентрации кислоты.

При взаимодействии стеклообразного бисиликата натрия с водой обмен ионов натрия стекла на ионы водорода из раствора приводит к одновременному появлению в последнем эквивалентного количества ионов гидроксила. Вследствие этого у поверхности стекла сразу же образуется слой щелочного раствора и концентрация ионов водорода уменьшается до ничтожных величин. Это вызывает увеличение концентрации ионов натрия в кремне-

земистой пленке на границе с раствором, а следовательно, уменьшение разности их концентраций в пленке. Благодаря этому скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор оказывается меньше, чем в опытах с кислотой, несмотря на меньшую толщину пленки. Дальнейшее увеличение щелочности раствора в опытах с 0,01 N раствором едкого натра приводит к еще большему увеличению концентрации ионов натрия в пленке на границе с раствором и уменьшению скорости их перехода из стекла в раствор. Повышение концентрации хлористого натрия также уменьшает скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор. Это объясняется тем, что, как видно из уравнения обмена ионов, с увеличением концентрации ионов натрия в растворе концентрация их в пленке на границе с ним также возрастает.

Существенное влияние на процесс взаимодействия бисиликата натрия с водой оказывает изменение в ходе опыта толщины кремнеземистой пленки на поверхности. В начале взаимодействия, вследствие малой толщины пленки, скорость перехода ионов натрия в раствор велика, в результате чего у поверхности сразу же образуется высокая концентрация щелочи. С ростом толщины пленки скорость перехода в раствор ионов натрия уменьшается. Вместе с ней уменьшается и концентрация щелочи у поверхности, сближаясь с концентрацией ее во всем объеме раствора. А так как последняя непрерывно возрастает, то концентрация щелочи во взаимодействующем с поверхностью растворе может в дальнейшем ходе опыта вновь начать увеличиваться. Это увеличение в ряде случаев вызывает усиленное растворение остаточной пленки и уменьшение ее толщины, благодаря чему возрастает скорость перехода ионов натрия в раствор.

Таблица 1

Влияние температуры на взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с водой

Температура в °C	Показатели	Время: минуты 1	2,5	5	10	15	30	часы 1	2	4	6
25	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	4,6	7,6	13	20	26
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	0,2	0,6	1,2	2,1	2,6
40	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	1,7	2,8	4,9	6,6	11	18	30	47	62
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0,07	0,25	0,66	1,2	2,3	3,2	4,2	5,8	9,3
55	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	1,9	3,9	7,0	12	17	28	48	90	202	317
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	0,26	1,1	2,0	3,6	5,2	9,2	19	112	328	570
70	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	4,8	11	22	43	64	138	310	643	—	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	5,2	11	23	57	100	256	614	1290	—	—

Примечание. При 100° значения n_{Na_2O} и n_{SiO_2} составляют (для 1 часа) соответственно $3200 \cdot 10^{-6}$ и $6400 \cdot 10^{-6}$ г-мол/см^2.

При повышении температуры скорость перехода в раствор компонентов стекла значительно увеличивается. Сравнение значений v_{Na_2O} при различных температурах, но при приблизительно одинаковой толщине остаточной пленки, показывает, как это видно из табл. 2, что скорость, а следовательно, и коэффициент диффузии в пленке с повышением температуры на 1° увеличиваются на 7—10%. Таким образом, коэффициент диффузии в пленке изменяется с температурой по закону, характерному для твердых тел. Указанное заключение согласуется с тем, что, как отмеча-

лось выше, кремнеземистая пленка на поверхности стеклообразного бисиликата натрия содержит 70—80% SiO_2 и по своему объему мало отличается от исходного стекла.

Таблица 2

Сравнение значений v_{Na_2O} при различных температурах

Температура в °C	Время	δ в микронах	v''_{Na_2O} 10^{-7}	Температура в °C	Время	δ в микронах	v''_{Na_2O} 10^{-7}	v''_{Na_2O} / v'_{Na_2O}	Увеличение v_{Na_2O} в % на 1°
25	30 мин.	3,3	1,5	40	10 мин.	3,4	4,2	2,8	7,1
	4 часа	14	0,6		1 час	13	2,4	4,0	9,8
40	2,5 мин.	1,2	6,8	55	1 мин.	1,3	19	2,8	7,1
	15 мин.	4,4	3,4		5 мин.	4,4	12	3,5	8,8
55	5 мин.	4,4	12	70	2,5 мин.	4,0	41	3,4	8,6

Коэффициент диффузии щелочи в растворе мало зависит от температуры. С повышением температуры на 1° он увеличивается всего на 2,4% [10]. Таким образом, при повышении температуры относительное увеличение коэффициента диффузии в пленке оказывается значительно большим, чем относительное увеличение коэффициента диффузии в растворе, вследствие чего концентрация щелочи у поверхности стекла в растворе должна увеличиваться. При этом она, однако, отнюдь не достигает насыщения. Если бы такое насыщение имело место, наиболее медленной стадией процесса являлась бы диффузия щелочи в растворе и увеличение v_{Na_2O} с температурой было бы значительно меньше, чем это наблюдается на опыте.

Изложенные соображения позволяют качественно объяснить влияние температуры на взаимодействие бисиликата натрия с водой и, в частности, изменение формы максимумов на кривой зависимости v_{SiO_2} от времени для различных температур. Из хода кривых на фиг. 1 видно, что в первый момент взаимодействия скорость перехода в раствор Na_2O, а следовательно, и концентрация щелочи у поверхности, весьма велики. Вопреки этому скорость перехода в раствор кремневой кислоты в опытах при 25—55° в первый момент взаимодействия практически равна нулю. Это свидетельствует о том, что растворение кремневой кислоты является значительно более медленным процессом и отстает по времени от перехода в раствор соответствующих количеств Na_2O. В последующие моменты скорость перехода в раствор кремневой кислоты постепенно увеличивается. Это увеличение происходит, естественно, тем быстрее, чем выше концентрация щелочи в прилегающем к поверхности слое раствора. Возрастанию же указанной концентрации способствует, как мы видели, повышение температуры.

В опытах при 25° соотношение коэффициентов диффузии в пленке и в растворе, повидимому, таково, что начальная концентрация щелочи у поверхности относительно невелика, вследствие чего скорость перехода в раствор кремневой кислоты возрастает после начала опыта сравнительно медленно и имеет небольшие абсолютные значения. Рост толщины пленки также идет относительно медленно. В результате этого уменьшение концентрации щелочи у поверхности происходит медленнее, чем в опытах при более высоких температурах. В силу изложенных обстоятельств максимум на кривой зависимости v_{SiO_2} от времени достигается сравнительно поздно и выражен весьма слабо.

С повышением температуры начальная концентрация щелочи у поверхности значительно увеличивается. В то же время скорость увеличения тол-

щины пленки при повышении температуры также значительно возрастает, что приводит к более быстрому относительному уменьшению концентрации щелочи у поверхности. Вследствие изложенного скорость перехода в раствор кремневой кислоты возрастает в начале опыта с повышением температуры все более быстро и достигает все бо́льших абсолютных значений, однако и относительное уменьшение ее со временем также начинается все раньше.

Вторичное увеличение скорости перехода в раствор кремневой кислоты, наблюдаемое в опытах при 40—70°, вызвано тем, что возрастание концентрации щелочи во всем объеме раствора перекрывает со временем уменьшение ее концентрации у поверхности, имеющее место в начале опытов.

С повышением температуры скорость перехода в раствор кремневой кислоты возрастает в значительно большей степени, чем v_{Na_2O}. Это объясняется резким увеличением концентрации щелочи в растворе (как у поверхности, так и во всем объеме), а также и тем, что повышение температуры облегчает разрыв связей между кремнекислородными группами, образующими каркас пленки. В результате изложенного выщелачивание поверхности с образованием кремнеземистой пленки сменяется при повышении температуры полным растворением этой пленки, а следовательно, и всего стекла.

Помимо температуры скорость перехода в раствор кремневой кислоты зависит также и от исходного состава раствора, причем увеличению этой скорости способствует повышение концентрации не только щелочи, но и хлористого натрия. В кислой среде наличие в растворе избытка ионов водорода препятствовало образованию щелочи у поверхности, благодаря чему количество переходившей в раствор кремневой кислоты были много меньше, чем в остальных случаях.

Изложенные результаты позволяют, как и в предыдущей статье, считать, что образование кремнеземистой пленки происходит путем замены в поверхностном слое стекла ионов натрия на ионы водорода. Одновременно с последними в поверхностный слой проникает некоторое количество воды. Замена ионов натрия на ионы водорода не вызывает, по всей вероятности, разрыва существовавших в стекле между кремнекислородными тетраэдрами связей, но, несомненно, оказывает на состояние поверхностного слоя значительное влияние. Это видно из того, что те же факторы, которые вызывают увеличение (за счет ионов водорода) концентрации ионов натрия в пленке на границе с раствором, способствуют в то же время переходу кремневой кислоты в раствор. Растворение кремнеземистой пленки является по всем данным вторичным процессом, который происходит путем постепенного отрыва от поверхности отдельных кремнекислородных групп.

ВЫВОДЫ

1. Скорость перехода в раствор ионов натрия при наличии на поверхности стеклообразного бисиликата натрия кремнеземистой пленки определяется диффузией ионов в этой пленке.

2. Увеличение концентрации в растворе ионов натрия и уменьшение концентрации ионов водорода замедляет скорость диффузии ионов натрия в пленке. В то же время скорость вторичного процесса растворения пленки при этом увеличивается.

3. С повышением температуры скорость диффузии ионов натрия в пленке сильно возрастает. В еще большей степени увеличивается скорость растворения кремнеземистой пленки, вследствие чего выщелачивание поверхности стеклообразного бисиликата натрия сменяется при повышении температуры полным его растворением.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
10.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 597 (1953).
2. К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв, Сельхозгиз. 1932.
3. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье. А. С. Смирнов, Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
4. J. W. Hensley, A. O. Long a. J. E. Willard, Ind. Engin. Chem. 41, 7, 1415 (1949).
5. Б. П. Никольский и В. А. Парамонова. Усп. хим. 8. 10, 1535 (1939).
6. Б. П. Никольский, ЖФХ 10, 3, 495 (1937).
7. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, ЖФХ 10, 3, 504 (1937).
8. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, ЖФХ 10. 3, 513 (1937).
9. Б П. Никольский и Е. А. Матерова, ЖФХ 25. 11. 1335. (1951)
10. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chem. Tabellen, 5. Auflage, Bd. I, S. 247.1923

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

С. К. ДУБРОВО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

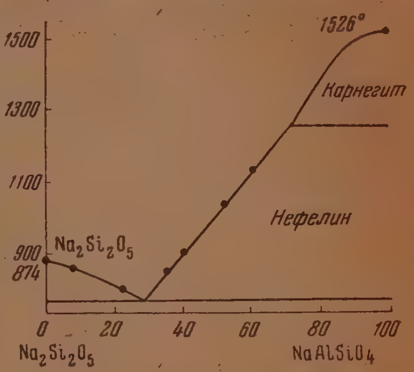
СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА И ОКИСИ АЛЮМИНИЯ В СОСТАВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ НА ИХ РАЗРУШАЕМОСТЬ В КИСЛОТАХ

На основании изучения характера разрушений силикатных стекол под влиянием химических реагентов Гребенщиков пришел к выводу о наличии в стекле прочного кремнеземистого скелета, составленного из кремнезема, не связанного с основными окислами [1]. Такой скелет можно представить построенным из сочетания SiO_4-групп (кремнекислородных тетраэдров) в пространстве. Кремнекислородные тетраэдры, вершины которых связаны с щелочными или щелочно-земельными ионами, являются слабыми, уязвимыми звеньями остова. С увеличением относительного числа таких групп, при воздействии кислот возрастает переход из стекла в раствор количеств SiO_2 в виде анионов или мелких агрегатов. При введении в состав стеклообразных силикатов натрия окиси алюминия в них происходят глубокие изменения.

Как известно, Вернадский, развивший учение о комплексных кремнеглиноземистых ангидридах и их производных, создал представление о тождественной функции кремния и алюминия во многих природных алюмосиликатах [2]. Позднее это подтвердилось при помощи рентгеноструктурного анализа на таких важнейших минералах, как полевые шпаты и др., где было установлено наличие каркаса, построенного сочетанием чередующихся групп (SiO_4) и $(AlO_4)^{-1}$ В таких соединениях, следовательно, алюминий находится в четверной координации [3].С другой стороны, в некоторых минералах алюминий находится в шестерной координации, являясь структурным аналогом магния (слюда, кианит и др.). Изменение координационного числа алюминия в минералах влияет на их физические свойства [4]. Это послужило основанием для изучения положения алюминия в стеклах. Ряд исследователей, определяя показатель преломления, плотность и другие физические свойства алюмосиликатных стекол, установили, что алюминий в щелочных алюмосиликатных стеклах находится в четверной координации, являясь структурным аналогом кремния [5,6]. Исходя из этого, нужно особенно обращать внимание при изучении взаимодействия стеклообразных алюмосиликатов натрия с водными растворами на те особенности, которые вносит алюминий, входя в скелет стекла.

Алюмокислородный тетраэдр $(AlO_4)^{-1}$, по сравнению с кремнекислородным, обладает лишним отрицательным зарядом, который компенсируется ионом натрия. Тем самым, при введении добавок Al_2O_3 в состав силикатов натрия, увеличивается число кремнекислородных групп, связанных друг с другом. Одновременно уменьшается число связей Si — O — Si за счет появления кремнекислородных тетраэдров, связанных отдельными вершинами с алюмокислородными, вследствие чего происходит деполимеризация кремнезема в скелете алюмосиликатного стекла. Однако эта деполимеризация, повидимому, скажется отрицательно на

прочности остова лишь в случае воздействия реагентов, избирательно вымывающих ионы алюминия, какими являются растворы минеральных кислот (кроме плавиковой). Если относительно большое количество кремнекислородных групп было связано с алюмокислородными группами, то после вымывания последних в остове стекла образуются разрывы. Остающиеся группы (SiO_4) разрознены, и как мелкие агрегаты обладают повышенной растворимостью в кислотах. При некотором соотношении SiO_2 к Al_2O_3 в составе стеклообразных алюмосиликатов натрия может иметь место даже полное растворение стекла в кислотах без образования остаточного слоя. С течением времени, в зависимости от pH воздействующей среды и концентрации кремневой кислоты в растворе, может происходить полимеризация ее, а затем и коагуляция, что является уже вторичным процессом. Говоря о влиянии Al_2O_3 на свойства стеклообразных силикатов натрия, нужно, конечно, учитывать не только изменения прочности скелета стекла, но также и электровалентной связи ионов натрия.



Фиг. 1. Разрез бисиликат натрия — нефелин на диаграмме состояния системы Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 (положение исследованных алюмосиликатов отмечено точками)

Для более полного представления о механизме разрушения стеклообразных алюмосиликатов натрия под действием химических агентов целесообразно характеризовать устойчивость их по количеству всех переходящих в раствор компонентов стекла. Недостаточно полноценными являются поэтому опыты Димблеби и Тернера [7] по изучению химической устойчивости алюмосиликатов натрия путем определения потерь в весе порошков стекла при кипячении в различных реагентах. Эти опыты не дают возможности судить о соотношении переходящих в раствор из стекла компонентов, а следовательно, о степени разрушения скелета стекла. Другие работы, опубликованные в литературе в этой области, относятся главным образом к более сложным натриевокальциевым алюмосиликатным составам, на которых мы здесь останавливаться не будем.

Так же, как и в силикатах натрия, в алюмосиликатах натрия в первую очередь разрушается связь O — Na путем обмена ионов натрия на ионы водорода из воздействующего раствора, в результате чего на поверхности стекла образуется остаточный алюмокремнеземистый слой. Повидимому, ионы алюминия также способны обмениваться на ионы водорода.

В настоящей статье мы излагаем результаты работы по изучению хода и характера разрушения стеклообразных алюмосиликатов натрия в 0,1 *N* растворе соляной кислоты. Нами были исследованы в первую очередь алюмосиликаты, по составу относящиеся к разрезу бисиликат — нефелин на диаграмме состояния системы Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 (фиг. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение стеклообразных алюмосиликатов натрия Для варки алюмосиликатных стекол применялись сода (ч. д. а.), гидрат окиси алюминия (х. ч.) с содержанием в нем 65,5% Al_2O_3 и молотый кварц. Количество примесей в последнем не превышало 0,2%. Стекла варились в платиновом тигле в печи с силитовыми стержнями при температурах 1400—1500° с применением механического перемешивания платиновой мешалкой. Метод получения и хранения образцов был такой же, как и в случае

стеклообразных силикатов натрия [8]. Качество отжига стекол тщательно контролировалось при помощи полярископа. Большая часть исследованных стекол анализировалась. В табл. 1 приводятся составы сваренных стекол (по синтезу и анализу).

Таблица 1

Состав исследованных алюмосиликатов натрия

Молярное отношение			Синтетический состав						Состав по анализу в вес. %			Температура отжига в °С
			мол. %			вес. %						
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
1	0,05	2	32,8	1,6	65,6	33,1	2,7	64,2	—	—	—	490
1	0,15	2	31,7	4,8	63,5	31,4	7,8	60,8	—	—	—	510
1	0,30	2	30,3	9,1	60,6	29,2	14,4	56,4	29,2	14,5	56,2	520
1	0,40	2	29,4	11,8	58,8	27,8	18,3	53,9	27,7	18,1	53,7	530
1	0,50	2	28,6	14,3	57,1	26,6	21,9	51,5	26,6	21,7	51,4	540
1	1,0	2	25,0	25,0	50,0	21,8	35,9	42,3	22,3	36,3	41,9	
Нефелин природный			—	—	—	—	—	—	19,4	34,8	43,3	
Нефелин стеклообразный			—	—	—	—	—	—	21,0	34,9	43,4	

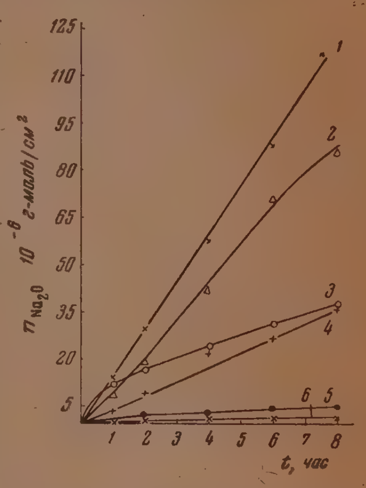
2. Методика работы. Опыты проводились в воздушном термостате с биметаллическим терморегулятором при температуре 40±0,5° в кварцевой аппаратуре. Методика испытания алюмосиликатов применялась нами в основном та же, что и для силикатов натрия, которая была описана ранее [8]. Количества перешедших в раствор компонентов определялись колориметрическими методами. Натрий по выделении цинкуранилацетатом и последующем растворении в уксусной кислоте колориметрировался при добавлении железистосинеродистого калия. Образующийся при этом железистосинеродистый калийуранилацетат в количестве, эквивалентном натрию в растворе, окрашен в бурый цвет. Кремневая кислота в растворе определялась либо по окраске желтого комплекса, образуемого ею с молибдатом аммония, либо по молибденовой сини — продукту восстановления желтого комплекса. Количество Al_2O_3 в растворе определялось при помощи алюминона [9], а в случае больших количеств применялся также весовой оксихинолиновый метод в том варианте, который был нами разработан для определения Al_2O_3 при наличии в растворе кремневой кислоты [10]. Найденные анализом в растворе количества всех компонентов стекла пересчитывались затем на число граммолей соответствующих окислов, перешедших в раствор с 1 см² поверхности образца, и обозначались соответственно в виде n_{Na_2O}, $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2}.

Для характеристики процесса взаимодействия стеклообразных силикатов натрия с водными растворами нами применялась ранее также величина α. Эта последняя выражает долю кремневой кислоты, перешедшей в раствор из вступившего во взаимодействие слоя стекла. В случае алюмосиликатов натрия мы пользовались еще и аналогичной величиной β, выражающей долю окиси алюминия, перешедшей в раствор из разрушенного слоя стекла. Соответственно $\beta = \frac{n_{Al_2O_3}}{k \cdot n_{Na_2O}}$, где k — число молей Al_2O_3 в составе стекла, выраженного в виде $Na_2O \cdot k\,Al_2O_3 \cdot m\,SiO_2$. Сопоставление величин α и β дает наглядное представление о механизме разрушения состава стекла и изменении состава остаточного поверхностного слоя.

3. Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Нами исследована разрушаемость шести стеклообразных алюмо-

силикатов натрия в 0,1 N растворе соляной кислоты. Каждый из исследованных образцов алюмосиликатов можно рассматривать либо как бисиликат натрия с добавкой некоторого количества молей Al_2O_3, либо как некоторый силикат, в котором часть SiO_2 заменена на Al_2O_3, допуская, что алюминий является здесь структурным аналогом кремния. Тогда 1 моль SiO_2 эквивалентен 0,5 мол. Al_2O_3. Следовательно, желая сравнить влияние содержания SiO_2 и Al_2O_3 в составе силикатов натрия на их разрушаемость, нужно сопоставить такие стекла, которые можно изобразить, как силикаты с добавками SiO_2 и Al_2O_3 в указанных соотношениях.

Кроме того, нами исследовалось взаимодействие с соляной кислотой природного нефелина и полученного из него путем расплавления при 1520° стеклообразного продукта. Из нефелинового стекла после отжига путем распиловки приготовлялись образцы в форме параллелепипедов. В случае испытания кристаллического и стеклообразного нефелина, стеклообразного алюмосиликата натрия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ применялись полированные образцы, в отличие от других образцов с огненно-полированной поверхностью.



Фиг. 2. Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 0,1 N раствором соляной кислоты при 40°: 1 — $Na_2O \cdot 0,4Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 2 — $Na_2O \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 3 — $Na_2O \cdot 0,05Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 4 — нефелиновое стекло; 5 — $Na_2O \cdot 0,15\, Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 6 — $Na_2O \cdot 0,30Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Природный нефелин не совсем точно относится к ряду бисиликата натрия, так как содержит несколько больше кремнезема и ~0,6% посторонних примесей. Однако молярное соотношение окислов в нем, как показал анализ, близко к алюмосиликату состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, поэтому мы считали целесообразным определить его разрушаемость в тех же условиях. Кроме того, весьма интересным представлялось сопоставить разрушаемость стеклообразного и кристаллического образцов одного и того же состава, как это мы делали ранее для полевых шпатов [11].

Результаты взаимодействия исследованных алюмосиликатов натрия с 0,1 N раствором соляной кислоты приводятся в табл. 2 и на фиг. 2. Первая введенная добавка Al_2O_3 к бисиликату натрия в количестве 0,05 мол., что соответствует 1,6 мол.% ее в этом составе, уже резко снижает количество переходящей в раствор Na_2O по сравнению с бисиликатом. Через 8 час. обработки бисиликата раствором 0,1 N соляной кислоты n_{Na_2O} равнялось 109, в то время как для алюмосиликата $Na_2O \cdot 0,05\, Al_2O_3 \cdot 2\, SiO_2$ эта величина составляла 38. Величина α для этого алюмосиликата также меньше, чем для бисиликата, хотя в обоих случаях количества переходящих в раствор SiO_2 чрезвычайно малы и резко отстают от количеств в растворе Na_2O.

Как видно из табл. 2, последующие добавки Al_2O_3 к бисиликату в количестве 0,15 и 0,3 мол. приводят к еще большему снижению значений n_{Na_2O}. Одновременно наблюдается некоторое увеличение значений α и β, что свидетельствует о начавшемся разрушении алюмокремнеземистого скелета стекла, из которого преимущественно переходят в раствор ионы алюминия (β больше α). Таким образом, остаточный защитный слой обогащается кремнеземом. Из стекла состава $Na_2O \cdot 0,3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ при воздействии 0,1 N соляной кислоты в течение 8 час. вымывается окиси алюминия до 60% от содержания ее в остаточном слое, в то время как кремнезема вымывается лишь 6% ($\alpha = 0,06$).

Таблица 2

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с $0{,}1N$ раствором соляной кислоты при 40°

Молярное отношение			$\frac{\text{г-мол.}}{\text{см}^2}\cdot 10^{-6}$ β α	Время в часах				
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2		1	2	4	6	8
1	0,05	2	n_{Na_2O}	12	17	24	32	38
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	0,01	0,01	0,01
			n_{SiO_2}	—	—	0,007	0,02	0,02
			β	—	—	0,009	0,006	0,006
			α	—	—	0,0002	0,0003	0,0003
1	0,15	2	n_{Na_2O}	0,85	2,5	3,0	4,2	4,9
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	0,006	0,03	0,02
			n_{SiO_2}	—	—	0,006	0,008	0,02
			β	—	—	0,013	0,05	0,03
			α	—	—	0,001	0,001	0,002
1	0,3	2	n_{Na_2O}	0,6	1,1	1,2	1,6	2,0
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	0,36	0,34	0,36
			n_{Si_2O}	—	—	0,15	0,17	0,22
			β	—	—	1,0	0,71	0,60
			α	—	—	0,06	0,05	0,05
1	0,4	2	n_{Na_2O}	14	30	58	88	117
			$n_{Al_2O_3}$	6,0	13,0	25	35	48
			n_{SiO_2}	15	31	64	102	109
			β	1,05	1,07	1,06	1,0	1,02
			α	0,55	0,51	0,56	0,58	0,55
1	0,5	2	n_{Na_2O}	9	19	42	71	86
			$n_{Al_2O_3}$	4,4	8,7	20	32	41
			n_{SiO_2}	20	31	91	136	176
			β	0,91	0,90	1,0	0,90	0,96
			α	1,06	0,90	1,08	0,95	1,03
1	1	2	n_{Na_2O}	5,3	10,4	23,0	34	47
			$n_{Al_2O_3}$	4,7	9,7	22,0	34	46
			n_{SiO_2}	10	20	41,0	66	91
			β	0,90	0,93	0,95	1,0	0,98
			α	0,94	0,96	0,90	0,96	0,97
Нефелин стеклообразный 1	1,04	2,17	n_{Na_2O}	4,0	8,6	20	35	47
			$n_{Al_2O_3}$	4,5	10,2	23	37	49
			n_{SiO_2}	11	24	45	71	106
			β	1,08	1,1	1,1	1,0	1,0
			α	1,1	1,2	1,04	1,07	1,03
Нефелин природный кристаллический			n_{Na_2O}	27	53	79	74	72
			n_{Al_2O}	35	66	91	96	96
			n_{SiO_2}	76,0	140	177	179	149

При увеличении добавки Al_2O_3 к бисиликату натрия до 0,4 мол. происходит интенсивное разрушение этого стекла; резко возрастают количества всех переходящих в раствор компонентов: полностью вымываются из разрушенного слоя ионы алюминия, SiO_2 же переходит в раствор в количестве до 55%. В результате воздействия на стекло этого состава 0,1 N раствора соляной кислоты на поверхности его образуется рыхлый непрочный остаточный слой почти чистой кремневой кислоты. Дальнейшее увеличение добавки Al_2O_3 к бисиликату натрия вызывает рост перехода в раствор SiO_2 из стекла и алюмосиликат $Na_2O \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ характеризуется тем, что соотношение перешедших в раствор окислов, при воздействии на него соляной кислоты, соответствует их соотношению в стекле до обработки его кислотой. Практически происходит процесс растворения стекла: значения α и β приближаются к единице. Так же ведет себя в 0,1 N растворе соляной кислоты стекло, соответствующее по составу бисиликату натрия с добавкой 1 мол. Al_2O_3.

Как видно из табл. 2 и фиг. 2, значения n_{Na_2O} уменьшаются при переходе к составам с бо́льшими добавками Al_2O_3, чем 0,4 мол. Скорость разрушения стеклообразного нефелина, полученного путем расплавления природного, такая же, как и для алюмосиликата с соотношением 1 : 1 : 2. Природный же кристаллический нефелин разрушается в 0,1 N растворе соляной кислоты значительно быстрее, нежели стеклообразный, что, вероятно, объясняется большей возможностью проникания раствора внутрь образца вследствие наличия в нем плоскостей спайности.

Таблица 3

Сравнение разрушаемости силикатов и алюмосиликатов натрия в 0,1 N HCl при 40° за 8 час.

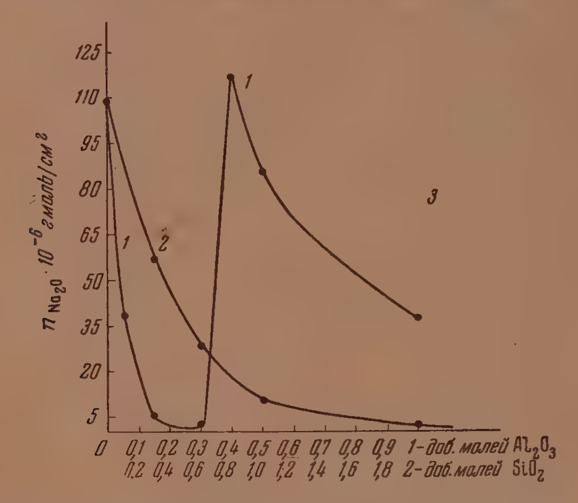
Показатели	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	Добавки к бисиликату молей SiO_2				Добавки к бисиликату молей Al_2O_3					
		0,3	0,6	1,0	2,0	0,05	0,15	0,3	0,4	0,5	1,0
$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	109	57	28	10	1,7	38	4,9	2,0	117	86	47
$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	0,3	0	0	0	0	0,02	0,02	0,22	109	176	91
$n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	0,01	0,02	0,36	48	41	46
α	0,001	0	0	0	0	0,0003	0,002	0,06	0,55	1,03	0,97
β	—	—	—	—	—	0,006	0,03	0,6	1,02	0,96	0,98
δ	80	46	25	10	2,2	29	3,9	1,6	105	80	53

В табл. 3 и на фиг. 3 приводятся данные, характеризующие сравнительную устойчивость в 0,1 N растворе соляной кислоты силикатов натрия и соответствующих им алюмосиликатов. Как видно из табл. 3 и фиг. 3, каждое из исследованных стекол рассматривалось нами как бисиликат с добавкой некоторого количества молей SiO_2 или Al_2O_3. При таком способе изображения можно весьма отчетливо сопоставить относительное влияние содержания в составе силикатов натрия SiO_2 и Al_2O_3 на их разрушаемость в водных растворах. Приведенная в табл. 3 величина δ характеризует глубину разрушенного слоя стекла или толщину его (что одно и то же); она подсчитывалась по формуле, приводившейся нами в прежней работе [8].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что небольшие добавки Al_2O_3 к бисиликату натрия значительно более эффективны в отношении уменьшения разрушаемости силикатов, чем эквивалентные им добавки SiO_2. Так, добавка 0,3 мол. SiO_2 вызывает уменьшение глубины разрушен-

ного слоя соответствующего силиката по сравнению с бисиликатом в 1,7
раза, в то время как глубина разрушения алюмосиликата с эквивалентной добавкой 0,15 Al_2O_3 снижается в 20 раз по сравнению с бисиликатом. Последующие добавки Al_2O_3 увеличивают глубину разрушения до некоторого предела.

На кривой фиг. 3, выражающей зависимость количества перешедшей в раствор Na_2O от добавок к бисиликату Al_2O_3, имеется максимум в области состава $Na_2O \cdot 0{,}4\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$. Однако этот состав не соответствует какой-либо особой точке на диаграмме состояния $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$.



Фиг. 3. Сравнение разрушаемости силикатов и эквивалентных им алюмосиликатов в 0,1 *N* растворе соляной кислоты: *1* — алюмосиликаты натрия; *2* — силикаты натрия; *3* — природный нефелин

С увеличением добавок SiO_2 к бисиликату натрия непрерывно уменьшается разрушаемость силикатов. Остаточный кремнеземистый слой на поверхности силикатов натрия не подвергается дальнейшему разрушению, и α для всех исследованных силикатов, кроме бисиликата, остается равной нулю. В случае же алюмосиликатов α непрерывно растет по мере увеличения содержания в них алюминия и для алюмосиликата с соотношением $1:0{,}5:2$ $\alpha = 1$. Такое различное влияние добавок Al_2O_3 и SiO_2 на характер и степень разрушения силикатов натрия можно объяснить с точки зрения перераспределения связей в стекле, вызванное этими добавками.

Обсуждение результатов

В бисиликате натрия в среднем 3 вершины каждого кремнекислородного тетраэдра связаны с соседними кремнекислородными тетраэдрами и лишь одна вершина — с натрием. При добавлении к бисиликату некоторого количества SiO_2 появляются кремнекислородные группы, связанные всеми вершинами друг с другом. Число таких групп увеличивается по мере увеличения добавок SiO_2 и тем самым возрастает прочность скелета в отношении воздействия растворов кислот.

При добавке к бисиликату Al_2O_3, как указывалось выше, происходит, с одной стороны, увеличение числа связей Si — O — Si за счет того, что алюмокислородный тетраэдр, обладая лишним отрицательным зарядом, способен удерживать около себя ион натрия. Одновременно, с другой стороны, в большей степени уменьшается число кремнекислородных групп

связанных друг с другом, так как каждый алюмокислородный тетраэдр связывает 4 кремнекислородные группы.

В стеклообразных алюмосиликатах натрия можно представить наличие следующих типов связей, которые, повидимому, различаются между собой энергетически: 1) Si — O — Si — все вершины кремнекислородных тетраэдров связаны непосредственно друг с другом; 2) Si — O — Al либо Si — O — Na — остальные 3 вершины связаны с кремнием; 3) Al — O — Si— O — Al либо Na— O — Si — O — Al — только 2 вершины кремнекислородного тетраэдра связаны с кремнием; 4) кремнекислородные группы, тремя вершинами связанные с натрием и алюминием и 1 вершиной с кремнием; 5) кремнекислородные тетраэдры, связанные всеми вершинами с натрием и алюминием. Конечно, связи O — Al неравноценны связям O — Na. Здесь они помещены в одну группу условно, чтобы охарактеризовать степень деполимеризации кремнезема в стекле. Наиболее слабыми звеньями в отношении сопротивляемости агрессивному действию растворов кислот должны быть группы 4-го и 5-го типов, так как после избирательного вымывания ионов алюминия они обуславливают образование изолированных кремнекислородных групп в скелете стекла. Последние обладают повышенной растворимостью.

Количественное сочетание вышеуказанных типов связей в стеклообразных алюмосиликатах натрия определяет их разрушаемость в водных растворах. Разрушаемость алюмосиликатов натрия нужно характеризовать двумя величинами. Первая величина δ — глубина или толщина разрушенного слоя, которую ввел Гребенщиков для характеристики химической устойчивости стекол [12], отражает разрушение электровалентной связи O — Na; δ определялась нами, как указывалось в предыдущей работе [8], из количества перешедших в раствор Na_2O. Величины α и β характеризуют степень разрушения скелета стекла, а следовательно, и связанного с ним остаточного алюмокремнеземистого слоя, образующегося на поверхности стекла в результате обмена ионов натрия на ионы водорода.

Влияние добавок SiO_2 к бисиликату натрия выражается как в уменьшении глубины разрушенного слоя стекла при взаимодействии с растворами кислот, так и в упрочнении кремнеземистого скелета. Добавки Al_2O_3 в значительно большей степени, чем эквивалентные добавки SiO_2, снижают глубину разрушения алюмосиликатных стекол. Однако одновременно возрастает степень разрушения остаточного слоя. Это разрушение протекает таким образом, что из алюмокремнеземистого скелета преимущественно вымываются ионы алюминия при воздействии кислот, и поверхность стекла обогащается кремнеземом. Чем больше относительное содержание Al_2O_3 по сравнению с SiO_2 в натровоалюмосиликатных стеклах, тем в большей степени ослабляется сопротивляемость алюмокремнеземистого скелета агрессивному действию кислот.

Как указывалось выше, с увеличением добавок Al_2O_3 к бисиликату натрия возрастает число ионов натрия, компенсирующих отрицательный заряд алюмокислородных тетраэдров. Таким образом, для алюмосиликата состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ все ионы натрия могут быть связаны с алюмокислородными тетраэдрами. Такой вид связи ионов натрия, повидимому, прочнее связи Si — O — Na. Этим, вероятно, и объясняется более медленное разрушение нефелинового стекла по сравнению со стеклом с добавкой 0,5 мол. Al_2O_3, хотя в обоих случаях характер разрушения один и тот же.

Резкое снижение переходящих в раствор количеств Na_2O наблюдалось при добавке к бисиликату небольших количеств Al_2O_3, что нельзя объяснить только закреплением ионов натрия у алюмокислородных тетраэдров. Здесь, повидимому, должно быть принято во внимание упрочняющее влияние ионов алюминия на связь Si — O — Na.

На основании всего вышеизложенного можно себе представить следующие процессы, протекающие при взаимодействии алюмосиликатов

натрия с растворами кислот. Первичным процессом, как и в случае сили катов натрия, является обмен ионов натрия, связанных через кислоро с кремнием, на ионы водорода раствора. В дальнейшем имеет место и обме ионов алюминия на ионы водорода. Эта вторая реакция, повидимому, пр текает медленнее. Одновременно с переходом ионов алюминия в раство должны переходить и ионы натрия, связанные с алюмокислородными тетр эдрами. Этим и можно объяснить резкое увеличение количеств перех дящих в раствор Na_2O в области сравнительно узких составов (фиг. 3 После вымывания ионов алюминия из скелета в раствор начинают пер ходить изолированные или мелкие агрегаты кремнекислородных груп Обмен ионов алюминия в стекле на ионы водорода, повидимому, в больше степени зависит от концентрации водородных ионов, чем обмен ион натрия на ионы водорода.

ВЫВОДЫ

1. Химическую устойчивость стеклообразных алюмосиликатов натри целесообразно характеризовать по глубине разрушенного слоя стекла (δ отражающей разрушение электровалентной связи O — Na, и по степен разрушения алюмокремнекислородного скелета стекла, выраженной долях перешедших в раствор Al_2O_3 и SiO_2 из остаточного поверхностно слоя.

2. С увеличением добавок SiO_2 к силикатам натрия уменьшается глу бина разрушенного слоя стекла и упрочняется кремнеземистый скелет.

3. При введении окиси алюминия в состав силикатов натрия, с одно стороны, увеличивается число кремнекислородных групп, связанных дру с другом, за счет компенсации ионами натрия лишнего отрицательно заряда алюмокислородных тетраэдров; с другой стороны, в большей ст пени происходит деполимеризация кремнезема в стекле за счет образов ния связей Si — O — Al, вследствие чего при введении добавок окиси алю миния к бисиликату натрия в количестве, большем чем 0,3 моля, резк возрастает разрушаемость алюмосиликатных стекол в растворах кисло

4. Механизм взаимодействия алюмосиликатов натрия с раствора кислот можно представить как совокупность процессов обмена ионов н трия и алюминия стекла на ионы водорода раствора с последующим пер ходом в раствор изолированных мелких агрегатов кремнекислородн групп.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
16.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорен И. В. Суйковская, Просветление оптики, Гостехиздат, 1946.
2. В. И. Вернадский, О группе силиманита и роли глинозема в силиката Бюлл. Моск. о-ва испыт. природы, 1891.
3. Э. Шибольд, Структура силикатов. Основные идеи геохимии, вып. II ОТНИ, Л., 1937.
4. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Изд. Львовского ун-т 1949.
5. H. V. Safford a. A. Silvermann, J. Am. Ceram. Soc. 30, 7, 203 (194
6. А. А. Аппен, ЖПХ 26, 1, 9 (1953).
7. V. Dimbleby a. W. E. S. Turner, J. Soc. Gl. Techn. 10, 304 (1926).
8. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 59
9. А. И. Бабко и А. Г. Пилипенко, Колориметрический анализ, Го химиздат, 1951.
10. С. К. Дуброво, ЖПХ 25, 11, 1151 (1952).
11. С. К. Дуброво, ЖОХ 20, 1, 45 (1950).
12. И. В. Гребенщиков, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 3 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, Р. Г. ПЕТРОВА

СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ И ω,ω-ТИОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Доступность тетрахлоралканов строения $CCl_3 — CH_2 — (CH_2)_n Cl$ [1], где $n = 1, 3, 5, 7$, и легко получающихся из них трихлоралкенов $CCl_2 = CH — (CH_2)_n Cl$ [2] и ω-хлоркарбоновых кислот [3] позволяет на их основе синтезировать ряд сернистых производных, содержащих трихлорметильную, дихлорвинильную или карбоксильную группы. В настоящее время известны лишь три очень кратких сообщения по синтезу сульфидов с трихлорметильной, дихлорвинильной группами с тремя и более атомами углерода в радикале и ω, ω-тиодикарбоновых кислот с пятью и более атомами углерода в радикале.

Так, в одном из патентов [4] указано на получение δ, δ-тиодивалериановой кислоты гидролизом бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфида. Однако при этом не приводятся ни условия проведения реакции, ни соотношения реагентов, и не указываются данные о бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфиде. В другом патенте [5] описано получение сульфона δ,δ'-тиодивалериановой кислоты, исходя из 1,4-дихлорбутана. Имеется также краткое указание о приготовлении δ, δ'-тиодивалериановой кислоты из δ-бромвалериановой кислоты [6].

В настоящем сообщении мы описываем сульфиды, полученные нами следующим путём:

$$CCl_3 — CH_2 — (CH_2)_n Cl \xrightarrow{Na_2S} [CCl_3 — CH_2 — (CH_2)_n]_2S, \quad n = 3.$$

$$CCl_2 = CH — (CH_2)_n Cl \xrightarrow{Na_2S} [CCl_2 = CH — (CH_2)_n]_2S, \quad n = 1, 3, 5.$$

$$HO_2C — CH_2 — (CH_2)_n Cl \xrightarrow{Na_2S} [HO_2C — CH_2 — (CH_2)_n]_2S, \quad n = 5, 7.$$

При действии сернистого натрия на 1,1,3-трихлорпропен-1, 1,1,5-трихлорпентен-1 и 1,1,7-трихлоргептен-1 синтезированы с хорошим выходом бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфид, бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-сульфид и бис-(7,7-дихлоргептен-6-ил)-сульфид. Реакция идет довольно быстро и заканчивается в течение 3 час. Аналогично из 1,1,1,5-тетрахлорпентана и сернистого натрия при более длительном нагревании получен бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфид, с выходом более чем 80%. В качестве побочного продукта образуется небольшое количество дегидрохлорированного сульфида. В случае взаимодействия 1,1,1,3-тетрахлорпропана и сернистого натрия реакция дегидрохлорирования становится основной и получить бис-(3,3,3-трихлорпропил)-сульфид не удается. Полученные хлорсодержащие сульфиды представляют собой вполне устойчивые соединения, перегоняющиеся в вакууме без разложения.

ω, ω-Тиодиэнантовая и ω, ω-тиодипеларгоновая кислоты с хорошим выходом образуются при действии сульфида натрия на соли соответствую-

щих хлоркарбоновых кислот в водном растворе. Из указанных кислот обычным способом получаются этиловый и н. бутиловый эфиры. Эфиры тиодиэнантовой кислоты представляют собой жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения; эфиры тиодипеларгоновой кислоты — низкоплавкие твердые вещества.

Полученные сульфиды, содержащие трихлорметильную, дихлорвинильную или карбоксильную группы, были окислены в сульфоксиды и сульфоны. Окислителем являлась перекись водорода в растворе ледяной уксусной кислоты. Бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфоксид представляет собой твердое кристаллическое вещество; сульфоксиды с дихлорвинильной группой — густые маслообразные жидкости, не закристаллизовавшиеся при длительном стоянии. Ряд полученных сульфонов — хорошо кристаллизующиеся вещества с резкой температурой плавления.

Бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфон в хлороформенном растворе при нагревании и освещении присоединяет два атома хлора, давая кристаллическое вещество с т. пл. 187—188°, которое подробно не исследовалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфид $[CCl_2 = CH - CH_2]_2S$

Смесь из 40 г 1,1,3-трихлорпропена-1, раствора 34 г сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) в воде и 100 мл этилового спирта кипятилась при перемешивании в течение 3 час. Спирт отгонялся, остаток выливался в воду и экстрагировался хлороформом. Хлороформенная вытяжка сушилась хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток перегонялся в вакууме. Температура кипения бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфида 92—94° (1 мм); выход 27,8 г, или 80% от теорет.; n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,4451; найдено *MR* 56,55; вычислено *MR* 56,44.

Найдено %: C 28,67; 28,58; H 2,39; 2,50
$C_6H_6Cl_4S$. Вычислено %: C 28,57; H 2,37

Окислением бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфида 30%-ной перекисью водорода в растворе ледяной уксусной кислоты получен бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфон; т. пл. 114—115° (из спирта).

Найдено %: C 25,60; 25,54; H 2,11; 1,91
$C_6H_6Cl_4O_2S$. Вычислено %: C 25,35; H 2,11

Присоединение хлора к бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфону

В раствор 5 г сульфона в 30 мл хлороформа при нагревании и освещении пропускался ток хлора в течение 2 час. Затем хлороформ отгонялся, а остаток перекристаллизовывался из большого количества этилового спирта. Получено 2,7 г вещества с т. пл. 187—188°.

Найдено %: C 20,46; 20,53; H 1,99; 1,78
$C_6H_6Cl_6O_2S$. Вычислено %: C 20,31; H 1,72

Бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-сульфид $[CCl_2 = CH - (CH_2)_3]_2S$

Из 40 г 1,1,5-трихлорпентена-1, 28 г сульфида натрия, 12 мл воды и 80 мл этилового спирта, как описано выше, получено 27 г (75% от теорет.) бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-сульфида с т. кип. 147° (1 мм); n_D^{20} 1,5368; d_4^{20} 1,2818; найдено *MR* 74,92; вычислено *MR* 74,91.

Найдено %: C 39,31; 39,34; H 4,57; 4,64
$C_{10}H_{14}Cl_4S$. Вычислено %: C 38,96; H 4,54

Окислением бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-сульфида 30%-ной перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте получен сульфон, представляющий собой масло, не перегоняющееся в вакууме без разложения.

Бис-(7,7-дихлоргептен-6-ил)-сульфид $[CCl_2=CH-(CH_2)_5]_2S$

Из 20 г 1,1,7-трихлоргептена и 12 г сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) в 0 мл воды и 60 мл этилового спирта, как описано выше, получено 14,1 г бис-(7,7-дихлоргептен-6-ил)-сульфида (78% от теорет.) с т. кип. 186—187° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5214; d_4^{20} 1,1853; найдено MR 93,57; вычислено MR 93,39.

Найдено %: C 45,96; 46,27; H 6,22; 6,09

$C_{14}H_{22}Cl_4S$. Вычислено %: C 46,15; H 6,04

Окислением бис-(7,7-дихлоргептен-6-ил)-сульфида 30%-ной перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте получен сульфон (в виде масла), не перегоняющийся в вакууме без разложения.

Бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфид $[CCl_3-CH_2-(CH_2)_3]_2S$

Смесь из 105 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана, раствора 60 г сернистого натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) в 30 мл воды и 150 мл этилового спирта кипятилась при сильном перемешивании в течение 8 час. Спирт отгонялся, остаток выливался в воду и экстрагировался хлороформом. Хлороформенные вытяжки сушились над хлористым кальцием. Хлороформ отгонялся, остаток перегонялся в вакуме и собиралась фракция с т. кип. 203—205° (5 мм); вес 32,5 г. Полученное вещество при охлаждении почти полностью закристаллизовалось. Небольшое количество масла удалялось фильтрованием, кристаллы многократно промывались метиловым спиртом; т. пл. 35—36° (из спирта).

Найдено %: C 31,64; 31,68; H 4,29; 4,36; S 8,30; 8,33

$C_{10}H_{16}Cl_6S$. Вычислено %: C 31,49; H 4,19; S 8,38

Анализ некристаллизующегося масла показал, что оно состоит из смеси частично дегидрохлорированных продуктов, дающих при гидролизе концентрированной серной кислотой δ,δ'-тиодивалериановую кислоту.

Окислением 10 г бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфида, 3,3 г 27%-ной перекиси водорода в 25 мл ледяной уксусной кислоты получено 7,6 г бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфоксида; т. пл. 67—68° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 30,63; 30,81; H 4,04; 4,28; S 7,92; 7,84

$C_{10}H_{16}Cl_6OS$. Вычислено %: C 30,23; H 4,03; S 8,06

Окислением бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфида избытком 30%-ной перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте получен бис- (5,5,5-трихлорамил)-сульфон с т. пл. 114—115° (из спирта).

Найдено %: C 29,40; 29,39; H 4,10; 4,02; S 7,59; 7,51

$C_{10}H_{16}Cl_6O_2S$. Вычислено %: C 29,05; H 3,87; S 7,74

ω,ω-Тиодиэнантовая кислота $[CO_2H-(CH_2)_6]_2S$

К раствору натриевой соли ω-хлорэнантовой кислоты, полученному из 34 г ω-хлорэнантовой кислоты и 8 г едкого натра в 100 мл воды, прибавля-

лось 25 г сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) и смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 2 час. После охлаждения раствор фильтровался и фильтрат подкислялся концентрированной соляной кислотой. При этом выпадал белый осадок тиодиэнантовой кислоты, который собирался на фильтре и промывался холодной водой, а затем сушился. Выход 26,8 г (89,5% от теорет.); т. пл. 96—97° (из разбавленного спирта).

Найдено %: C 58,23; 57,93; H 8,87, 9,12; S 10,62; 10,57
$C_{14}H_{26}O_4S$. Вычислено %: C 57,95; H 9,00; S 11,03

Сульфон ω,ω'-тиодиэнантовой кислоты получался окислением сульфида избытком 30%-ной перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте; т. пл. 156—157° (из спирта).

Найдено %: C 52,26; 52,22; H 8,07; 8,18
$C_{14}H_{26}O_6S$. Вычислено %: C 52,17; H 8,07

Диэтиловый эфир тиодиэнантовой кислоты имел следующие константы: т. кип. 183—184° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9951; найдено MR 96,64; вычислено MR 96,48.

Найдено %: C 62,65; 62,53; H 9,57; 9,64; S 9,38
$C_{18}H_{34}O_4S$. Вычислено %: C 62,42; H 9,82; S 9,22

Ди-н.бутиловый эфир тиодиэнантовой кислоты имел константы: т. кип. 214—215° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4641; d_4^{20} 0,9678; найдено MR 114,91; вычислено MR 115,11.

Найдено %: C 65,67; 65,61; H 9,89; 9,87; S 8,18; 8,06
$C_{22}H_{42}O_4S$. Вычислено %: C 65,67; H 10,44; S 7,97

ω,ω-Тиодипеларгоновая кислота $[CO_2H-(CH_2)_8]_2S$

Раствор натриевой соли ω-хлорпеларгоновой кислоты, полученный из 27 г ω-хлорпеларгоновой кислоты и 5,7 г едкого натра в 100 мл воды, и 17 г сульфида натрия нагревался в течение 3 час. Получено 22,4 г тиодипеларгоновой кислоты (92% от теорет.); т. пл. 98—99° (из спирта).

Найдено %: C 62,40; 62,58; H 10,28; 10,05; S 9,50; 9,24
$C_{18}H_{34}O_4S$. Вычислено %: C 62,42; H 9,82; S 9,22

Сульфон ω,ω'-тиодипеларгоновой кислоты получался окислением сульфида избытком 30%-ной перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте; т. пл. 148—149° (из спирта).

Найдено %: C 56,83; 56,74; H 9,03; 9,03; S 8,67; 8,56
$C_{18}H_{34}O_6S$. Вычислено %: C 57,12; H 9,00; S 8,46

Диэтиловый эфир тиодипеларгоновой кислоты имел т. кип. 219—220° (2 мм); т. пл. 37—38° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 66,19; 65,91; H 10,46; 10,47
$C_{22}H_{42}O_4S$. Вычислено %: C 65,67; H 10,44

Ди-н.бутиловый эфир тиодипеларгоновой кислоты имел т. кип. 239—241° (1,5 мм); т. пл. 22—23° (из петролейного эфира); n_D^{24} 1,4660.

Найдено %: C 68,11; 68,29; H 11,11; 11,10
$C_{26}H_{50}O_4S$. Вычислено %: C 68,15; H 10,91

ВЫВОДЫ

1. Действием сульфида натрия на полигалоидопроизводные строения $CCl_2 = CH(CH_2)_nCl$ и $CCl_3 - CH_2 - (CH_2)_nCl$ получены ранее не описанные: бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфид, бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-сульфид, бис- (7,7-дихлоргептен-6-ил)-сульфид и бис-(5,5,5-трихлорамил)-сульфид.

2. Действием сульфида натрия на соответствующие ω-хлоркарбоновые кислоты получены ранее не описанные ω,ω-тиодиэнантовая и ω, ω-тиодипеларгоновая кислоты. Получены их диэтиловый и ди-н.бутиловый эфиры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Joyce, W. F. Hauferd, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2529 (1948).
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 988.
3. Англ. пат. 581901; CA **41**, 2428 (1947).
4. Ам. пат. 2398430; CA **40**, 3768 (1946).
5. Англ. пат. 631020; CA **44**, 5641 (1950).
6. F. Kögl, T. J. de Man, Z. physiol. Chem. **269**, 81 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, В. Н. КОСТ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПИЛЕНА И 1,1,3-ТРИХЛОРПРОПИЛЕНА-1

До недавнего времени 1,1,2-трихлорпропилену-1 ошибочно приписывалось строение 1,1,1-трихлорпропилена [1], что повлекло за собой неправильные суждения о реакционноспособности 1,1,1-трихлорпропилена. Сообщалось, что 1,1,1-трихлорпропилен якобы не способен вступать в аллильную перегруппировку [2], обменивать атомы хлора трихлорметильной группы на фтор [3], инертен к реакциям присоединения хлористого и бромистого водорода [4].

Двое из авторов настоящей статьи и Фирстов [5] впервые синтезировали 1,1,1-трихлорпропилен из 1,1,1,3-тетрахлорпропана и показали, что он способен к аллильной перегруппировке, присоединяет хлор и бром, полимеризуется в присутствии перекиси бензоила, конденсируется с бензолом в присутствии треххлористого алюминия, претерпевая в последней реакции аллильную перегруппировку. В дальнейшем показано, что 1,1,1-трихлорпропилен присоединяет в присутствии перекиси бензоила бромтрихлорметан и бромистый водород. При этом была открыта перегруппировка с перемещением атома хлора в промежуточно образующемся при реакции радикале [6].

1,1,3-Трихлорпропилен-1 впервые получен в 1948 г. [7]; его реакции изучены лишь в малой степени [5, 7]. В настоящей статье мы приводим данные о действии на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1 некоторых нуклеофильных и других реагентов.

В качестве нуклеофильных реагентов применялись диэтиламин, натрмалоновый эфир, сернистый натрий и метилат натрия. В случае реакций с 1,1,3-трихлорпропиленом-1 наблюдалось замещение аллильного хлора на нуклеофильный остаток реагента. Реакции 1,1,1-трихлорпропилена с нуклеофильными реагентами во всех случаях протекали с аллильной перегруппировкой, приводя к тем же соединениям, которые получены при действии соответствующих реагентов на 1,1,3-трихлорпропилен-1. Эти реакции можно выразить схемой:

$$\begin{matrix} CCl_3-CH=CH_2 \\ CCl_2=CH-CH_2-Cl \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} +(C_2H_5)_2NH \longrightarrow CCl_2=CH-CH_2N(C_2H_5)_2 \\ +NaCH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow CCl_2=CH-CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \\ +Na_2S \longrightarrow (CCl_2=CH-CH_2)_2S \\ +CH_3ONa \longrightarrow CCl_2=CH-CH_2OCH_3 \end{array} \right.$$

Идентичность диэтиламинодихлорпропиленов, полученных из обоих трихлорпропиленов под действием диэтиламина, доказана определением температуры плавления смешанной пробы их хлоргидратов.

Строение и идентичность продуктов, полученных действием натрмалонового эфира на указанные трихлорпропилены, доказаны превращением их в глутаровую кислоту посредством гидролиза и декарбоксилирования. Идентичность бис-дихлорпропенилсульфидов, полученных из обоих три-

хлорпропиленов, устанавливалась определением температуры плавления смешанной пробы сульфонов, полученных из указанных сульфидов. При действии метилата натрия на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1 получено одно и то же соединение, очевидно, имеющее строение 1,1-дихлор-3-метоксипропилена-1; при действии на него хлора в очень мягких условиях происходит образование пентахлорида, имеющего, вероятно, строение $CCl_3 - CHClCHClOCH_3$.

Следует подчеркнуть, что реакции нуклеофильных реагентов с 1,1,1-трихлорпропиленом протекают с хорошим выходом продуктов в условиях, в которых исключена предварительная изомеризация его в 1,1,3-трихлорпропилен-1. Можно предположить, что центром нуклеофильной атаки з 1,1,1-трихлорпропилене является метиленовая группа, так как углеродный атом трихлорметильной группы сильно экранирован атомами хлора, и, следовательно, изученные здесь превращения 1,1,1-трихлорпропилена относятся к типу реакций, совершающихся с переносом реакционного центра [8]. Реакция 1,1,1-трихлорпропилена с диэтиламином может быть выражена схемой:

$$(C_2H_5)_2\overset{\ominus}{N}H + \overset{\delta+}{C}H_2 = CH - \overset{\delta+}{C}\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \rightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H - CH_2 - CH = CCl_2 + Cl'$$

Интересно отметить, что в случае 3,3-дихлорпропилена-1 реакция с нуклеофильными реагентами течет одновременно в двух направлениях — изомеризацией и без изомеризации [9], что, очевидно, является следствием большей доступности углерода дихлорметильной группы для нуклеофильной атаки. 1,1,1-Трихлоризобутилен взаимодействует с нуклеофильными реагентами с изомеризацией [10].

Далее было изучено действие магнийорганических соединений на изомерные трихлорпропилены. При взаимодействии бромистого бутилмагния как с 1,1,1-трихлорпропиленом, так и с 1,1,3-трихлорпропиленом-1 главным продуктом реакции выделен 1,1-дихлоргептен-1, строение которого доказано гидролизом его в энантовую кислоту. В случае проведения реакции с бромистым фенилмагнием среди продуктов реакции, наряду с фенил-1,1-дихлорпропиленом-1, найден дифенил. Следует отметить, что эти превращения, как это обычно бывает с реакциями гомолитического характера, текут с образованием ряда других продуктов, ближе не исследованных.

При действии цианистой меди (одновалентной) на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1 с хорошим выходом образуется один и тот же нитрил дихлорбутеновой кислоты. Идентичность обоих продуктов доказана получением из них присоединением хлора кристаллических тетрахлоридов и определением температуры плавления их смешанной пробы. Строение непредельного нитрила, как 1,1-дихлор-3-цианпропилена-1, доказывается омылением его в янтарную кислоту. Кристаллический тетрахлорид имеет строение нитрила β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты, что подтверждается получением нитрила γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты при дегидрохлорировании его спиртовой щелочью.

При действии никеля Ренея на 1,1,1-трихлорпропилен в среде этилового спирта получен тетрахлоргексадиен, повидимому, имеющий строение $(CCl_2 = CH - CH_2 -)_2$, так как при гидролизе в присутствии концентрированной серной кислоты из него получена адипиновая кислота, однако выход ее невелик.

Таким образом, и реакции, имеющие, по всей вероятности, гомолитический характер, происходят с 1,1,3-трихлорпропиленом-1 за счет аллильного хлора, а с 1,1,1-трихлорпропиленом — с аллильной перегруппировкой.

Большая реакционная способность изучаемых трихлорпропиленов дает возможность использовать их в синтезе высших полихлоралканов. Так, 1,1,1-трихлорпропилен в присутствии $AlCl_3$ присоединяется к полигалоидэтиленам:

$$CCl_3-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} \begin{cases} \xrightarrow{CH_2=CCl_2} CCl_2=CH-CH_2-CH_2-CCl_3 \\ \xrightarrow{CHCl=CCl_2} CCl_2=CH-CH_2-CHCl-CCl_3 \\ \xrightarrow{CHCl=CHCl} CCl_2=CH-CH_2-CHCl-CHCl_2 \end{cases}$$

Строение продукта первой реакции установлено омылением его в глутаровую кислоту. Строение продуктов двух других реакций предположено по аналогии. Интересно, что 1,1,3-трихлорпропилен-1, хотя и вступает в эту реакцию, однако дает значительно меньшие выходы продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие диэтиламина на 1,1,1-трихлорпропилен

Раствор 10 г 1,1,1-трихлорпропилена (0,055 мол.) и 10 г диэтиламина (0,137 мол.) в метиловом спирте нагревался с обратным холодильником в течение 8 час. Спирт отгонялся на водяной бане, а остаток растворялся в разбавленной соляной кислоте, и для удаления нейтральных продуктов экстрагировался эфиром. Солянокислый раствор на холоду подщелачивался раствором едкого натра, выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Эфирный экстракт сушился сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 9,3 г 1,1-дихлор-3-диэтиламинопропена-1 (74% от теорет.) с т. кип. 65—66° (7 мм); n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 1,0693; найдено *MR* 47,56; вычислено *MR* 47,73. Вещество при непродолжительном стоянии выделяет кристаллический осадок. Температура плавления хлоргидрата 1,1-дихлор-3-диэтиламинопропена-1 139—140° (из спирта + эфир)

Найдено %: Cl 48,80; 48,80
$C_7H_{14}Cl_3N$. Вычислено %: Cl 48,74

Действие диэтиламина на 1,1,3-трихлорпропилен-1

Раствор 10 г 1,1,3-трихлорпропилена-1 (0,055 мол.) и 11 г диэтиламина (0,150 мол.) в метиловом спирте нагревался в течение 3 час. После обработки реакционной смеси, как в предыдущем случае, получено 8,1 г 1,1-дихлор-3-диэтиламинопропена-1. Выход 65% от теорет.; т. кип. 65—66° (7 мм); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0694. Температура плавления хлоргидрата 139—140.° Температура плавления смешанной пробы двух хлоргидратов не дает депрессии.

Действие натрмалонового эфира на 1,1,3-трихлорпропилен-1

К натрмалоновому эфиру, полученному из 3,2 г (0,20 мол.) малонового эфира и 4,6 г натрия в 70 мл абсолютного этилового спирта при охлаждении приливалось 30 г (0,16 мол.) 1,1,3-трихлорпропилена, при этом наблюдалось разогревание смеси. После нагревания с обратным холодильником в течение 3 час. реакционная смесь охлаждалась и к ней добавлялась вода до растворения хлористого натрия. Выделившееся масло экстрагировалось четыреххлористым углеродом; экстракт сушился сернокислым магнием. При перегонке в вакууме получено 23,5 г дихлорпропенмалонового эфира (50% от теорет.) с т. кип. 102—103 ° (1,5 мм) и 11,2 г бис-дихлорпропенмалонового эфира с т. кип. 138—140° (1,5 мм). Дихлорпропенмалоновый

эфир имел константы: n_D^{20} 1,4633; d_4^{20} 1,2135; найдено MR 61,09; вычислено MR 60,95.

Найдено %: C 44,49; 44,66; H 5,28; 5,33
$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$. Вычислено %: C 44,62; H 5,24

Строение дихлорпропенмалонового эфира доказывалось омылением его серной кислотой в глутаровую кислоту.

Бис-(дихлорпропен)-малоновый эфир имел: т. пл. 39—40° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 41,56; 41,83; H 4,29; 4,30
$C_{13}H_{16}Cl_4O_4$. Вычислено %: C 41,30; H 4,26

Действие натрмалонового эфира на 1,1,1-трихлорпропилен

Натрмалоновый эфир, приготовленный из 24 г малонового эфира и 3,5 г натрия в 50 мл абсолютного этилового спирта, и 21 г 1,1,1-трихлорпропилена нагревались в течение 5 час. с обратным холодильником. При разгонке продуктов реакции получено 16,3 г дихлорпропенмалонового эфира (n_D^{20} 1,4635; d_4^{20} 1,2135) и 10,6 г бис-(дихлорпропен)-малонового эфира с т. пл. 39—40°, не дающего депрессии температуры плавления смешанной пробы с аналогичным продуктом из предыдущего опыта. При омылении дихлорпропенмалонового эфира серной кислотой также получена глутаровая кислота.

Действие сернистого натрия на 1,1,1-трихлорпропилен

15 г 1,1,1-трихлорпропилена и раствор 12 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 70 мл этилового спирта и 10 мл воды нагревались при перемешивании в течение 4 час. Затем спирт отгонялся на водяной бане, к остатку добавлялась вода и масло экстрагировалось хлороформом. При перегонке в вакууме получено 10,1 г бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфида; выход 62% от теорет.; т. кип. 101—102° (2 мм); n_D^{20} 1,5628; d_4^{20} 1,4450.

Окислением сульфида избытком 30%-ной перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте получен сульфон с т. пл. 113—114°, который не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с бис-(3,3-дихлорпропен-2-ил)-сульфоном, полученным, как описано ранее [11].

Действие метилата натрия на 1,1,1-трихлорпропилен

Трихлорпропилен 15 г (0,1 мол.) нагревался в течение 3 час. на водяной бане с раствором метилата натрия, приготовленным из 3 г натрия и 50 мл абсолютного метилового спирта. Реакционная смесь разбавлялась водой. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром; эфирный экстракт промывался водой и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт фракционировался. Выделено 5 г исходного трихлорпропилена и 7 г вещества (50% от теорет.) с т. кип. 132—133°; n_D^{20} 1,4558; d_4^{20} 1,2117; найдено MR 31,62; вычислено для $C_4H_6OCl_2F$ MR 31,58.

Найдено %: C 34,27; 34,40; H 4,30; 4,41
$C_4H_6OCl_2$. Вычислено %: C 34,07; H 4,29

Действие метилата натрия на 1,1,3-трихлорпропилен-1

В раствор алкоголята, полученный растворением 3 г (0,18 мол.) натрия в 50 мл метилового спирта, добавлялось по частям 15 г (0,1 мол.) $CCl_2 = CHCH_2Cl$. При прибавлении сразу начиналось выпадение осадка

хлористого натрия. Смесь нагревалась до кипения в течение часа. Продукт перегонялся из колбы Фаворского с дефлегматором 50 см; собиралась фракция с т. кип. 131—132°; n_D^{20} 1,4558; d_4^{20} 1,2112. Полученное метоксильное производное подвергалось действию хлора в темноте при 60°. Вместе с присоединением шло замещение (выделялся HCl). При перегонке продукта хлорирования выделено 15 г вещества с т. кип. 97—98° (5,5 мм); n_D^{20} 1,5098, d_4^{20} 1,5749; найдено *MR* 46,77; вычислено для $C_4H_5Cl_5O$ *MR* 46,65.

Найдено %: Cl 72,90; 72,94

$C_4H_5Cl_5O$. Вычислено %: Cl 71,96

Выход пентахлорида равен 61% от теорет., считая на взятый трихлорпропилен.

Действие цианистой меди на 1,1,1-трихлорпропилен

Смесь 50 г (0,34 мол.) 1,1,1-трихлорпропилена и 32 г (0,18 мол.) цианистой меди $[Cu_2(CN)_2]$ при перемешивании нагревалась с обратным холодильником на масляной бане сначала до 130°, затем до 160°. Нагревание продолжалось до прекращения скапывания жидкости с холодильника. Продукт отгонялся из реакционной смеси в вакууме при 10 мм. При повторной перегонке выделено 30 г нитрила дихлорбутеновой кислоты с т. кип. 77—78° (11 мм); n_D^{20} 1,4831; d_4^{20} 1,3142; найдено *MR* 29,60; вычислено для $C_4H_3Cl_2NF$ *MR* 29,76; выход 63,8% от теорет.

Найдено %:	C 35,52; 35,69;	H 2,38; 2,49;	Cl 51,75; 51,78
$C_4H_3Cl_2N$. Вычислено %:	C 35,32;	H 2,22;	Cl 52,14

Действие цианистой меди $[Cu_2(CN)_2]$ на 1,1,3-трихлорпропилен-1

Аналогично протекает реакция 1,1,3-трихлорпропилена-1 с цианистой медью: из 15 г трихлорпропилена и 9 г цианистой меди получается 7,7 г нитрила дихлорбутеновой кислоты с т. кип. 77—78° (11 мм); n_D^{20} 1,4831; d_4^{20} 1,3122. При присоединении хлора нитрил, полученный из 1,1,1-трихлорпропилена, и нитрил, полученный из 1,1,3-трихлорпропилена-1, дают один и тот же кристаллический нитрил тетрахлормасляной кислоты (см. ниже) с т. пл. 44°. Температура плавления их смешанной пробы депрессии не дала. При реакции 1,1,3-трихлорпропилена-1 с цианистым калием в водно-спиртовой среде нитрил 1,1-дихлорбутеновой кислоты получается лишь с ничтожным выходом, что связано с неустойчивостью этого нитрила в щелочной среде.

Гидролиз $CCl_2 = CH - CH_2CN$

Смесь 2 г нитрила, полученного в предыдущих опытах, и 10 мл 90%-ной серной кислоты нагревалась до 100—120° до прекращения выделения хлористого водорода. Продукт выливался в воду (100 мл). Водный раствор экстрагировался эфиром (пятнадцатью порциями по 20 мл); эфирные вытяжки высушивались над хлористым кальцием. После отгонки эфира кристаллический остаток перекристаллизовывался из воды и промывался эфиром на фильтре. Получено 0,7 г янтарной кислоты с т. пл. 184—184,5°. Смешанная проба с заведомой янтарной кислотой плавится при 184—185°.

Присоединение хлора к $CCl_2 = CH - CH_2CN$

Через раствор 33 г (0,24 мол.) $CCl_2 = CH - CH_2CN$ в 70 мл четыреххлористого углерода, при нагревании до кипения при освещении 150 W лампой, пропускался хлор до насыщения. После отгонки растворителя

кристаллический остаток перегонялся в вакууме. Почти весь продукт перегнался при 105—107° (6,5 мм). После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 43,5—44°. Получено 47,2 г вещества (94% от теорет.).

Найдено %: C 23,48; 23,43; H 1,58; 1,54

$C_4H_3Cl_4N$. Вычислено %: C 23,22; H 1,46

Дегидрохлорирование $CCl_3CHCl - CH_2CN$

К смеси 19 г (0,091 мол.) нитрила тетрахлормасляной кислоты, полученного, как описано в предыдущем опыте, и 25 мл метилового спирта прибавлялся по каплям при охлаждении льдом и перемешивании раствор 5 г (0,089 мол.) KOH в 50 мл метилового спирта. Смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре. Продукт высаживался водой, отделялся, промывался водой, высушивался хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Собиралась фракция с т. кип. 68—73° (7 мм). Выход нитрила γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты 12,5 г (82% от теорет.). При повторной перегонке почти весь продукт перегнался при 68—69° (7 мм); n_D^{20} 1,5082; d_4^{20} 1,4237; найдено *MR* 35,70; вычислено для $C_4H_2O_3NF$ *MR* 34,62 (по лит. данным [12]: n_D^{20} 1,5083, d_4^{20} 1,420).

Найдено %: Cl 62,42; 62,28

$C_4H_2Cl_3N$. Вычислено %: Cl 62,41

Если вести реакцию с избытком щелочи и при более высокой температуре, то образующийся нитрил трихлоркротоновой кислоты присоединяет молекулу спирта. Например, из 44 г нитрила тетрахлормасляной кислоты, при обработке его раствором 15 г KOH в 150 мл метилового спирта при комнатной температуре, получается 28 г вещества с т. кип. 99,5° (6,5 мм); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,3879; найдено *MR* 41,59; вычислено для $C_5H_6Cl_3NO$ *MR* 41,35. Предполагаемое строение этого соединения следующее:

$$CCl_3CHOCH_3 - CH_2CN.$$

Найдено %: C 29,67: 29,78; H 3,12; 3,23

$C_5H_6Cl_3NO$. Вычислено %: C 29,65; H 2,99

Действие н.бутилмагнийбромида на 1,1,1-трихлорпропилен

При перемешивании и охлаждении к раствору 21 г 1,1,1-трихлорпропилена постепенно прибавляли эфирный раствор н.бутилмагнийбромида, полученный из 17 г бромистого бутила и 3,7 г магния в 50 мл эфира. При этом происходило выпадение осадка магниевых солей. После окончания прибавления бутилмагнийбромида реакционная смесь нагревалась в течение 10 мин. и после охлаждения выливалась в холодную воду. Эфирный раствор отделялся и сушился хлористым кальцием. При перегонке получено 12,8 г 1,1-дихлоргептена (68% от теорет.) с т. кип. 59—60° (9 мм) и 4 г фракции, кипящей от 60 до 170° (9 мм). 1,1-Дихлоргептен-1 имел: n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,0427; найдено *MR* 43,76; вычислено *MR* 43,79. При омылении серной кислотой получена энантовая кислота, из которой был получен анилид с т. пл. 64—65°. Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом 64—65°.

Действие н.бутилмагнийбромида на 1,1,3-трихлорпропилен-1

К эфирному раствору бутилмагнийбромида, приговленному из 17 г бромистого бутила и 3,7 г магния в 50 мл эфира, прибавлялось 21 г 1,1,3-трихлорпропилена-1. При этом происходило разогревание раствора и эфир

закипал. Через 20—25 мин. начинал выпадать осадок магниевых солей. Раствор нагревался на водяной бане в течение 2 час. При перегонке продуктов реакции получено 6 г (31% от теорет.) 1,1-дихлоргептена-1 с т. кип. 60—61° (9 мм) и большое количество фракции, кипевшей от 60 до 200° (9 мм).

Действие никеля Ренея на 1,1,1-трихлорпропилен

К 6 г никеля Ренея в 20 мл этилового спирта постепенно прибавлялось 10 г 1,1,1-трихлорпропилена. Происходило сильное разогревание и, чтобы спирт не закипал, требовалось охлаждение. Затем реакционная смесь нагревалась 20 мин. при кипении спирта. После охлаждения никель удалялся, к спиртовому раствору добавлялась вода, выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 3,8 г тетрахлоргексадиена (48% от теорет.); т. кип. 98—100° (8 мм); n_D^{20} 1,5149; d_4^{20} 1,3628; найдено *MR* 48,64; вычислено *MR* 48,44.

Найдено %: C 32,90; 32,94; H 2,98; 2,92

$C_6H_6Cl_4$. Вычислено %: C 32,72; H 2,72

При гидролизе серной кислотой из тетрахлоргексадиена получена адипиновая кислота с небольшим выходом.

Присоединение 1,1,1-трихлорпропилена к 1,1-дихлорэтилену

15 г 1,1,1-трихлорпропилена постепенно приливались при перемешивании к смеси 20 г 1,1-дихлорэтилена и 1 г хлористого алюминия при 15—20°. После окончания прибавления раствор перемешивался дополнительно 15 мин. и затем выливался в воду. Масло сушилось хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 18,8 г 1,1,5,5,5-пентахлорпентена-1 (76% от теорет.) с т. кип. 101—104° (12 мм); n_D^{20} 1,5125; d_4^{20} 1,4707; найдено *MR* 49,40; вычислено *MR* 49,16.

Найдено %: C 24,42; 24,38; H 1,87; 1,94

$C_5H_5Cl_5$. Вычислено %: C 24,73; H 2,06

При гидролизе пентахлорпентена серной кислотой была получена глутаровая кислота. Аналогичным образом из 1,1,1-трихлорпропилена и трихлорэтилена был получен 1,1,4,5,5,5-гексахлорпентен-1, т. кип. 119—120° (10 мм); n_D^{20} 1,5291; d_4^{20} 1,5817; найдено *MR* 53,98; вычислено *MR* 54,02.

Найдено %: C 21,45; 21,48; H 1,50; 1,68

$C_5H_4Cl_6$. Вычислено %: C 21,66; H 1,44

Из 1,2-дихлорэтилена получен 1,1,4,5,5-пентахлорпентен-1; т. кип. 105—107° (7 мм); n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 1,5077; найдено *MR* 48,89; вычислено *MR* 49,16.

Найдено %: C 24,44; 24,40; H 1,85; 1,92

$C_5H_5Cl_5$. Вычислено %: C 24,73; H 2,06

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие диэтиламина, натрмалонового эфира, сернистого натрия и метилата натрия на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1. Показано, что во всех случаях реакция с 1,1,1-трихлорпропиленом течет с аллильной перегруппировкой, приводя к тем же соединениям, которые получены при действии соответствующих реагентов на 1,1,3-трихлорпропилен-1.

2. Изучено действие магнийорганических соединений на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1. Показано, что реакция алкилирования течет с 1,1,1-трихлорпропиленом с аллильной перегруппировкой.

3. Изучено действие цианистой меди на 1,1,1-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлорпропилен-1. Показано, что с 1,1,1-трихлорпропиленом эта реакция течет с аллильной перегруппировкой.

4. Найдено, что полигалоидэтилены присоединяют в присутствии $AlCl_3$ как 1,1,1-трихлорпропилен, так и 1,1,3-трихлорпропилен-1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kirrmann, G. Oestermann, Bull. Soc. chim. 15, 168 (1948).
2. P. Renn, Bull. Soc. chim. 5, 11 (1938).
3. A. Henne, A. Whaley, J. Am. Chem. Soc. 64, 1157 (1942).
4. M. Kharasch, E. Rossin, E. Fields, J. Am. Chem. Soc. 63, 2558 (1941).
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 505.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, № 2 (1951).
7. A. Kirrmann, G. Kremer, Bull. Soc. chim. 15, 166 (1948).
8. А. Н. Несмеянов. Ученые записки МГУ, 132, 5 (1950).
9. P. B. de La Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc. 1952, 3325.
10. A. Kirrmann, R. Jacob, Bull. Soc. chim. (5) 7, 586 (1940).
11. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 253.
12. K. Auwers, H. Wissebach, Ber. 56, 731 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Ф. ПЛАТЭ, Е. А. МИХАЙЛОВА, А. Л. ЛИБЕРМАН, М. И. БАТУЕВ, Т. Ф. БУЛАНОВА и Г. А. ТАРАСОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

СООБЩЕНИЕ 2. ДВА БЕНЗИНА ИЗ НЕФТЕЙ КАЗАНБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Настоящее сообщение* посвящено описанию результатов исследования индивидуального углеводородного состава двух бензинов из нефтей казанбулакского месторождения (АзССР). Исследование проводилось ранее описанным комбинированным методом [1]. Этот метод, разработанный в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР и Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР, основан на принципе постепенного упрощения состава смеси входящих в эти бензины углеводородов, что позволяет исследовать их в конечном итоге методом комбинационного рассеяния света. Получение фракций, содержащих возможно более однородные как по групповому составу, так и по молекулярному весу углеводороды, достигается последовательным применением на разных стадиях исследования точной ректификации, выделения ароматических углеводородов при помощи хроматографической адсорбции и каталитической дегидрогенизации шестичленных нафтенов с целью превращения их в ароматические углеводороды и последующего отделения последних.

Следует сделать оговорку, что исследование, излагаемое в данном сообщении, было выполнено в 1948 г., когда комбинированный метод не был еще разработан во всех деталях. Более того, именно на основе опыта, накопленного при проведении исследования, описанного в настоящем сообщении, и оформлялся комбинированный метод. Достигнутые в настоящей работе точность и полнота анализа значительно превзойдены в позднее выполненных работах, и потери на всех стадиях данного исследования были заметно больше, чем в последующих работах. Необходимо также отметить, что катализатор, применявшийся для дегидрогенизации, был мало активен. Кроме того, во время выполнения настоящей работы в нашем распоряжении не было еще целого ряда углеводородных эталонов, важных для полного количественного и даже качественного анализа бензинов при помощи спектров комбинационного рассеяния света. В результате всех этих обстоятельств анализ рассматриваемых ниже бензинов далеко не полон.

Несмотря на неполноту анализа, мы считаем целесообразным опубликовать полученные результаты, так как нам представляется, что даже в таком виде они имеют определенный интерес: действительно, хотя оба казанбулакских бензина получены из нефтей одного и того же месторождения (разных горизонтов), они резко отличаются друг от друга по своему

---

* Первым сообщением публикуемого ряда исследований является статья Г. С. Ландсберга и Б. А. Казанского «Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом» [1].

индивидуальному составу. Кроме того, один из бензинов значительно отличается по своему составу от других исследованных нами этим методом бензинов. Таким образом, результаты анализа рассматриваемых бензинов при всех их недостатках, отмеченных выше, дают возможность расширить наши знания об индивидуальном составе отечественных бензинов.

Изучавшиеся нами нефти казанбулакского месторождения получены непосредственно с места добычи. Вся схема исследования целиком повторяет схему, приведенную в цитированном выше сообщении [1]; буквенные обозначения фракций также сохранены без изменений. Исследуемые бензины в дальнейшем для краткости обозначаются буквами ЦК-1 и ЦК-2.

В результате проведенного исследования в обоих бензинах обнаружено более 70 индивидуальных углеводородов.

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Класс углеводородов	Число углеводородов, обнаруженных в бензинах		Число углеводородов, определенных количественно в бензинах		Общее число углеводородов, найденных в обоих бензинах
	ЦК-1	ЦК-2	ЦК-1	ЦК-2	
Парафины	29	28	16	10	41
Циклопентаны	8	9	5	4	13
Циклогексаны	11	9	6	6	11
Ароматические	6	5	6	5	6
Всего	54	51	33	25	71

В табл. 1 указано количество найденных углеводородов и их распределение по классам. В табл. 2 перечислены индивидуальные углеводороды, найденные в казанбулакских бензинах и их процентное содержание. Как видно из полученных результатов, в бензине ЦК-2 количественно определено 25 углеводородов; цельный бензин с температурой выкипания до 150° оказался расшифрованным количественно на 55%. В бензине ЦК-1 количественно определено 33 углеводорода; однако ввиду его более сложного состава количественно расшифровать цельный бензин с температурой выкипания до 150° удалось только на 40%. Усовершенствование методики и увеличение числа углеводородных эталонов дало возможность в дальнейших исследованиях расшифровывать бензины на 80—90%.

Из приведенных данных ясно видно, что бензин ЦК-1 содержит заметно меньше ароматических углеводородов, чем бензин ЦК-2. Также бензин ЦК-1 богаче разветвленными парафиновыми углеводородами. Но особенно различие между обоими бензинами бросается в глаза, если оценить содержание отдельных групп и классов углеводородов, считая сумму всех найденных парафиновых и нафтеновых углеводородов за 100%. Как видно из табл. 3, хотя суммарное процентное содержание парафиновых углеводородов мало отличается для двух бензинов, природа этих парафинов резко различна.

Бензин ЦК-1 содержит значительное количество разветвленных парафинов, в том числе с четвертичным атомом углерода (более 10%, т. е. больше, чем во всех других исследованных нами позже бензинах), и почти не содержит углеводородов нормального строения. Наоборот, бензин ЦК-2 содержит значительное количество нормальных парафинов и меньше углеводородов разветвленного строения.

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензинах ЦК-1 и ЦК-2

Наименование углеводорода	Содержание в вес. %		Наименование углеводорода	Содержание в вес. %	
	на ЦК-1	на ЦК-2		на ЦК-1	на ЦК-2
Парафиновые углеводороды					
н.Бутан	0,34	3,82	2,4-Диметилгексан	1,72	+
н.Пентан	0,23	5,52	2,5-Диметилгексан	0,55	+
2-Метилбутан	0,90	3,06	3,4-Диметилгексан	+	—
н.Гексан	+	2,41	2,2,3-Триметилпентан	++	—
2-Метилпентан	0,69	} 1,86	2,2,4-Триметилпентан	+	—
3-Метилпентан	0,69		2,3,4-Триметилпентан	0,57	—
2,2-Диметилбутан	0,06	—	н.Нонан	—	+
2,3-Диметилбутан	0,49	—	3-Метилоктан	—	+
н.Гептан	—	3,89	4-Метилоктан	—	+
2-Метилгексан	1,56	} 2,86	4-Этилгептан	—	+
3-Метилгексан	1,56		3,3-Диметилгептан	+	—
2,2-Диметилпентан	1,07	—	3,4-Диметилгептан	+	++
2,3-Диметилпентан	4,37	—	3,5-Диметилгептан	—	++
2,4-Диметилпентан	1,32	—	4,4-Диметилгептан	+	—
3,3-Диметилпентан	++	—	2,3,5-Триметилгексан	+	+
н.Октан	++	4,62	2,4,4-Триметилгексан	—	+
2-Метилгептан	+	+++	3,3,4-Триметилгексан	+++	++
3-Метилгептан	—	+++	2-Метил-3-этилгексан	+	++
3-Этилгексан	+	+++	3-Метил-3-этилгексан	—	+
2,2-Диметилгексан	2,85	—	3-Метил-4-этилгексан	—	+
2,3-Диметилгексан	—	+			
			Всего	19,0	28,0
Циклопентановые углеводороды					
Циклопентан	0,10	0,60	1-Метил-1-этилциклопентан	—	+
Метилциклопентан	0,08	1,92	1-Метил-2-этилциклопентан	—	++
Этилциклопентан	—	++	$1^c,2^c,3^c$-Триметилциклопентан	+	—
цис-1,2-Диметилциклопентан	—	0,90	$1^c,2^t,3^c$-Триметилциклопентан	2,62	+
транс-1,2-Диметилциклопентан	—	1,43	$1^c,2^c,3^t$-Триметилциклопентан	0,70	+
1,3-Диметилциклопентан	2,77	—			
н.Пропилциклопентан	+	—			
Изопропилциклопентан	++	—			
			Всего	6,3	4,9
Циклогексановые углеводороды					
Циклогексан	0,53	2,03	Циклогексановые углеводороды C_9H_{18}	5,64	1,89
Метилциклогексан	1,49	5,67	В том числе:		
Этилциклогексан	1,28	2,98	1-Метил-2-этилциклогексан	+	+
1,1-Диметилциклогексан	++	+++	1-Метил-3-этилциклогексан	+	+
1,2-Диметилциклогексан	2,34	2,01	1-Метил-4-этилциклогексан	+	—
1,3-Диметилциклогексан	2,15	2,46	1,2,4-Триметилциклогексан	+	—
1,4-Диметилциклогексан	0,29	0,30			
			Всего	13,7	17,3

Таблица 2 (продолжение)

Наименование углеводорода	Содержание в вес. % на ЦК-1	Содержание в вес. % на ЦК-2	Наименование углеводорода	Содержание в вес. % на ЦК-1	Содержание в вес. % на ЦК-2
Ароматические углеводороды					
Бензол	0,19	0,43	*o*-Ксилол	0,08	0,19
Толуол	0,11	1,36	*m*-Ксилол	0,06	1,54
Этилбензол	0,20	1,36	Кумол	0,14	—
			Всего	0,8	4,9
Расшифровано в % на ЦК-1 и ЦК-2				39,8	55,1
Остались количественно нерасшифрованными, но частично расшифрованы качественно в % на ЦК-1 и ЦК-2				37,1	20,7
Потери в % на ЦК-1 и ЦК-2				16,8	21,7
Остатки в колбах при разгонках в % на ЦК-1 и ЦК-2				6,3	2,5
Всего в % на ЦК-1 и ЦК-2				100,0	100,0

Примечание. + означает, что углеводород обнаружен качественно в одной из фракций; ++ что он обнаружен либо в значительном количестве в одной из фракций, либо содержится в двух фракциях; +++ что он содержится в трех фракциях или же в двух, но в одной из них в значительном количестве.

Таблица 3

Групповой состав парафино-нафтеновой части бензина ЦК-1 и ЦК-2 (в % на бензин)

Углеводороды	Бензины ЦК-1	Бензины ЦК-2
Парафины нормальные	1,46	40,33
Парафины с третичным атомом углерода	37,01	15,49
Парафины с четвертичным атомом углерода	10,22	0
Циклопентаны	16,09	9,66
Циклогексаны	35,22	34,52

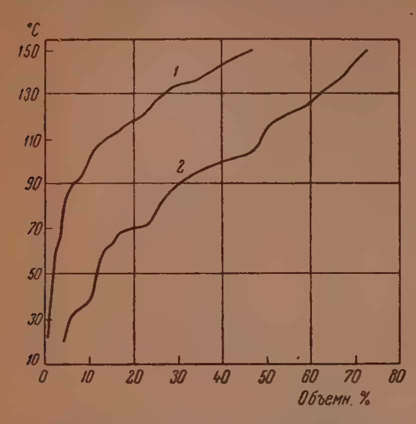
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов казанбулакской нефти. Нефть № 1 представляла собой тяжелую вязкую жидкость с d_4^{20} 0,9127; нефть № 2 — относительно мало вязкую жидкость с d_4^{20} 0,8330.

Получение широких фракций ШК-1 и ШК-2 и их разгонка. Образцы бензинов, обозначенные как широкие фракции имели следующие свойства: ШК-1 — n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 0,7828; ШК-2 n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,7393.

Фракции Ш перегонялись на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Результаты перегонки широких фракций приведены в табл. 4 и 5

и на фиг. 1; уже из сравнения полученных кривых можно видеть, насколько эти бензины различаются по своей химической природе.



Фиг. 1. Кривые разгонки фракций: 1 — ШК-1; 2 — ШК-2

Собранные основные фракции обоих бензинов имели следующие свойства: АК-1 — n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,7489; АК-2 — n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,7433.

Таблица 4

Результаты разгонки бензина ШК-1

Наименование фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	Содержание фракции в вес. %	
			на ШК-1	на ЦК-1
Взято для разгонки	—	5644,0	100,0	—
$К_1$К-1+ЛК-1-легкая фракция с газовой частью	до 53,0	46,9	0,8	1,96
АК-1-основная фракция	53,0—150,0	2349,7	41,6	98,04
$О_{II}$К-1—остаток	—	3156	55,9	—
Потери	—	91	1,7	—

Таблица 5

Результаты разгонки бензина ШК-2

Наименование фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	Содержание фракции в вес. %	
			на ШК-2	на ЦК-2
Взято для разгонки	—	5552,0	100,0	—
$К_1$К-2—газовая часть	—	166,7	3,0	4,20
ЛК-2—легкая фракция	до 50,2	396,8	7,1	10,00
АК-2—основная фракция	50,2—150,0	3404,0	61,3	85,80
$О_{II}$К-2—остаток	—	1520	27,4	—
Потери	—	64	1,2	—

Фракции $К_1$, Л и А, т. е. все, что выкипает до 150°, обозначено как цельный бензин, количество которого составляло: ЦК-1 2396,6 г, а ЦК-2 3967,5 г.

Исследование газов и легких фракций ($К_1$ и Л). При разгонке газовой части $К_1$К-1 на колонке Подбельняка установлено, что газ состоит из н.бутана. На основании разгонки ЛК-1 и свойств полученных фракций показано, что ЛК-1 состоит из изопентана, н.пентана, 2,2-диметилбутана и циклопентана (табл. 2). В газовой части $К_1$К-2 найден н.бутан с примесью пропана; в ЛК-2 найден изопентан и н.пентан (табл. 2).

Отделение ароматических углеводородов от смеси парафинов и нафтенов в основных фракциях А. Фракции А для освобождения от ароматики подвергались хроматографическому анализу в колонках, наполненных силикагелем. В результате получены фракции ароматики (Б) и фракции, состоящие из парафиновых и нафтеновых углеводородов (В). Результаты разделения сведены в табл. 6.

Таблица 6

Хроматографическое разделение фракций АК-1 и АК-2

Фракция	Взято фракции в г	Результаты разделения								
		ароматика Б			парафино-нафтеновая часть В			потери		
		в г	в % на А	в % на Ц	в г	в % на А	в % на Ц	в г	в % на А	в % на Ц
АК-1	1305,3	10,65	0,82	0,80	1227,0	94,0	92,16	67,65	5,2	5,08
АК-2	1008,4	59,75	5,90	5,08	879,0	87,2	74,79	69,65	6,9	5,93

Исследование ароматики Б. Выделенные методом хроматографической адсорбции ароматические углеводороды подвергались разгонке на колонке, эффективностью около 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Разгонка ароматики БК-1

№ фракции	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракций в вес. %	
					на БК-1	на ЦК-1
Взято для разгонки		10,55			100,0	0,80*
I	78,1 — 100,9	2,55	1,4900	0,8533	24,2	0,19
II	100,9 — 129,7	1,5	1,4919	0,8580	14,2	0,11
III	129,7 — 145,2	4,4	1,4945	—	41,7	0,33
IV	145,2 — 154,0	2,0	1,4900	0,8604	19,0	0,15
Остаток		0,05	—	—	0,5	0,01
Потери		0,05	—	—	0,4	0,01

* В этой и последующих таблицах указанное количество выражает содержание в % в ЦК-1 и в ЦК-2 всей данной фракции, а не взятой для исследования порции.

Из табл. 7 и 8 видно, что фракции I отвечают бензолу, фракции II — толуолу, фракции III — ксилолам и этилбензолу, фракция IV — кумолу. Фракции III и IV были исследованы при помощи спектров комбинационного

Таблица 8

Разгонка ароматики БК-2

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракций в вес. %	
					на БК-2	на ЦК-2
Взято для разгонки		19,1			100,0	5,08
I	78,8 — 102,1	1,6	1,4923	0,8619	8,4	0,43
II	102,1 — 128,9	5,1	1,4947	0,8624	26,7	1,36
III	128,9 — 141,8	9,6	1,4973	0,8650	50,3	2,55
Остаток		2,0	1,4980	—	10,5	0,53
Потери		0,8	—	—	4,2	0,21

рассеяния света. Оказалось, что фракция III ароматики БК-1 содержала этилбензола 60% (0,20% на ЦК-1); *о*-ксилола 22% (0,07% на ЦК-1) и *m*-ксилола 18 % (0,06% на ЦК-1); фракция IV содержала *о*-ксилола 5% (0,01 % на ЦК-1) и изопропилбензола 95% (0,14% на ЦК-1). Фракция III ароматики ЦК-2 содержала этилбензола 44% (1,36% на ЦК-2), *о*-ксилола 6% (0,19% на ЦК-2) и *m*-ксилола 50% (1,54% на ЦК-2); так как показатели преломления фракции III и остатка от разгонки близки друг к другу, то было принято, что их состав одинаков и при анализе ароматики бензина ЦК-2 углеводороды остатка были таким образом учтены. На основании всех полученных данных вычислено содержание ароматических углеводородов в цельных бензинах, приведенное в табл. 2.

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Парафино-нафтеновые части бензинов в количестве 401,5 г ВК-1 и 366,7 г ВК-2 подвергались дегидрогенизации для превращения циклогексановых углеводородов в ароматические. До дегидрогенизации фракции В имели следующие свойства: ВК-1 — n_D^{20} 1,4145; d_4^{20} 0,7482; анилиновая точка 61,3°; ВК-2— n_D^{20} 1,4109; d_4^{20} 0,7349, анилиновая точка 58,5°. Дегидрогенизация производилась над специально приготовленным катализатором. Полученные катализаты в количестве 369,8 г ГК-1 (84,88% на ЦК-1) и 323,9 г ГК-2 (66,06% на ЦК-2) имели следующие свойства: ГК-1 — n_D^{20} 1,4254; d_4^{20} 0,7609; ГК-2— n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,7548. Потери при дегидрогенизации составили 6,58% на ЦК-1 и соответственно 7,71% — на ЦК-2.

Разделение катализатов. Г на ароматические углеводороды и смеси парафинов и циклопентанов Катализаты Г при помощи хроматографической адсорбции были разделены на фракции ароматики (Д) и фракции, состоящие из парафиновых и циклопентановых углеводородов (Е). Результаты разделения сведены в табл. 9.

Таблица 9

Хроматографическое разделение катализатов ГК-1 и ГК-2

Фракция	Взято фракции в г	Результаты разделения								
		ароматика Д			парафино-циклопентановая часть Е			потери		
		в г	в % на Г	в % на Ц	в г	в % на Г	в % на Ц	в г	в % на Г	в % на Ц
ГК-1	339,8	51,2	15,1	12,81	275,7	81,1	68,84	12,9	3,8	3,23
ГК-2	296,0	74,3	25,1	16,58	200,4	67,7	44,72	21,3	7,2	4,76

Исследование ароматики Д. Выделенные ароматические углеводороды подвергались разгонке на колонке. Результаты разгонки и свойства фракций показаны в табл. 10 и 11.

Из табл. 10 видно, что фракция I отвечает бензолу, фракция II — толуолу; фракции III и IV были исследованы оптически: оказалось, что фракция III содержала *o*-ксилола 36%, *m*-ксилола 37%, *p*-ксилола 5% и этилбензола 22%.

Во фракции IV было определено до 10% *o*-ксилола и были обнаружены качественно 1-метил-2-этилбензол и 1-метил-3-этилбензол. Содержание циклогексановых углеводородов, соответствующих найденным ароматическим углеводородам, приведено в табл. 2.

Таблица 10

Результаты разгонки ароматики ДК-1

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ДК-1	Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов в % на ЦК-1
Взято для разгонки		51,6			100,0	
I	77,8 — 103,2	1,7	1,4664	0,8150	3,3	0,45
II	103,2 — 129,7	4,8	1,4683	0,8241	9,3	1,27
III	129,7 — 146,9	22,1	1,4921	0,8578	42,8	5,80
IV	146,9 — 166,6	9,6	1,4988	0,8657	18,6	2,50
Остаток		13,0	—	—	25,2	3,39
Потери		0,4	—	—	0,8	0,10

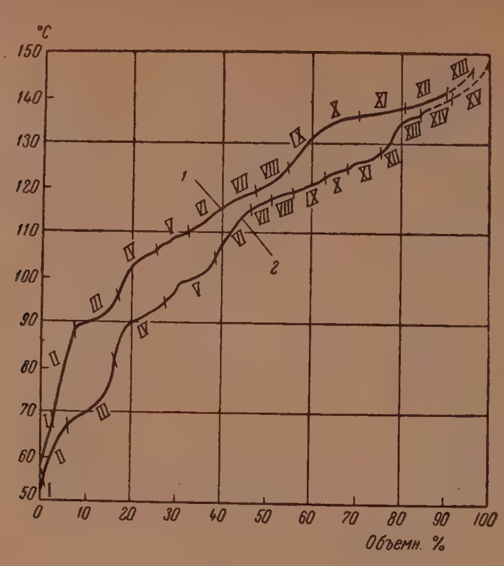
Таблица 11

Результаты разгонки ароматики ДК-2

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракций в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ДК-2	Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов в % на ЦК-2
Взято для разгонки		74,8			100,0	
I	77,8 — 100,9	7,5	1,4916	0,8626	10,03	1,79
II	100,9 — 129,9	24,0	1,4917	0,8588	32,09	5,67
III	129,9 — 141,6	25,5	1,4949	0,8602	34,09	5,97
IV	141,6 — 146,2	5,9	1,5012	0,8731	7,89	1,39
V	146,2 — 166,7	5,6	1,4970	0,8680	7,49	1,30
Остаток		4,2	—	—	5,61	0,98
Потери		2,1	—	—	2,80	0,50

Из табл. 11 следует, что фракция I отвечает бензолу, а фракция II — толуолу; фракции III, IV и V были исследованы при помощи спектров ком-

бинационного рассеяния света. Во фракции III найдено: *m*-ксилола 40%, *o*-ксилола и *p*-ксилола вместе 10%, этилбензола 50%. Фракция IV содер-



Фиг. 2. Кривые разгонки фракций: *1* — **ЕК-1;** *2* — **ЕК-2**

жала *o*-ксилола 95% и *m*-ксилола 5%. Во фракции V определено *o*-ксилола 30% и обнаружены качественно 1-метил-4-этилбензол, 1-метил-2-этилбензол и 1-метил-3-этилбензол. Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов приведено в табл. 2.

Таблица 12

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕК-1

№ фракции	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	Содержание фракции в вес. % на ЕК-1	Содержание фракции в вес. % на ЦК-1	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
Взято для разгонки		213,8	100,0	68,84			
I	48,8 — 67,5	5,8	2,7	1,87	1,3761	0,6626	—
II	67,5 — 88,0	8,5	4,0	2,74	1,3907	0,6953	64,5
III	88,0 — 97,0	26,1	12,2	8,41	1,3982	0,7119	61,45
IV	97,0 — 107,2	17,2	8,0	5,54	1,4103	0,7439	58,65
V	107,2 — 110,0	10,7	5,0	3,44	1,4067	0,7331	64,7
VI	110,0 — 115,0	13,6	6,4	4,38	1,4063	0,7281	65,8
VII	115,0 — 120,0	20,5	9,6	6,60	1,4110	0,7372	62,1
VIII	120,0 — 125,0	15,0	7,0	4,83	1,4193	0,7583	56,4
IX	125,0 — 130,0	6,7	3,1	2,16	1,4200	0,7606	—
X	130,0 — 136,0	23,6	11,0	7,60	1,4160	0,7480	65,2
XI	136,0 — 138,0	25,6	12,0	8,24	1,4201	0,7576	65,2
XII	138,0 — 143,7	19,8	9,3	6,37	1,4225	0,7617	61,2
XIII	143,7 — 146,4	6,9	3,2	2,22	1,4287	0,7775	—
Остаток		8,3	3,9	2,67			
Потери		5,5	2,6	1,77			

Таблица 13

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕК-2

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	Содержание фракции в вес. % на ЕК-2	Содержание фракции в вес. % на ЦК-2	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С
Взято для разгонки		198,6	100,0	45,80*			
I	36,1 — 54,0	4,0	2,0	0,92	1,3888	0,6991	—
II	54,0 — 66,0	9,9	5,0	2,29	1,3768	0,6659	66,8
III	66,0 — 80,0	20,9	10,5	4,81	1,3913	0,6985	54,95
IV	80,0 — 95,0	20,7	10,4	4,76	1,4000	0,7174	58,1
V	95,0 — 104,0	21,1	10,6	4,86	1,3967	0,7052	62,25
VI	104,0 — 115,0	14,3	7,2	3,30	1,4095	0,7377	68,0
VII	115,0 — 117,6	6,6	3,3	1,51	1,4041	0,7212	66,9
VIII	117,6 — 118,0	11,7	5,9	2,70	1,4042	0,7172	66,8
IX	118,0 — 122,0	9,9	5,0	2,29	1,4072	0,7261	64,35
X	122,0 — 124,5	9,7	4,9	2,24	1,4063	0,7249	64,75
XI	124,5 — 128,0	15,5	7,8	3,57	1,4033	0,7163	67,4
XII	128,0 — 133,5	6,6	3,3	1,51	1,4115	0,7352	65,0
XIII	133,5 — 137,0	11,7	5,9	2,70	1,4181	0,7518	67,0
XIV	137,0 — 140,0	7,1	3,6	1,65	1,4188	0,7514	64,6
XV	140,0 — 148,8	15,9	8,0	3,66	1,4141	0,7392	68,4
Остаток		6,4	3,2	1,47			
Потери		6,6	3,4	1,56			

* Включая остаток от разгонки легкой фракции ЛК-2.

Таблица 14

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентановой части ЕК-1

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводорода в вес. % на фракцию	на ЦК-1
Фракция I		
2,3-Диметилбутан	26	0,49
2-Метилпентан	74*	0,69
3-Метилпентан		0,69
Фракция II		
2,4-Диметилпентан	48	1,32
2,2-Диметилпентан	39	1,07
Циклогексан	3	0,08
Метилциклопентан	3	0,08
Фракция III		
2,3-Диметилпентан	52	4,37
2-Метилгексан	37*	1,56
3-Метилгексан		1,56
Фракция IV		
2,2-Диметилгексан	39	2,16
1,3-Диметилциклопентан	50	2,77
Метилциклогексан	4	0,22
Фракция V		
2,2-Диметилгексан	20	0,69
1c,2t,3c-Триметилциклопентан	34	1,17
2,4-Диметилгексан	12	0,41
2,5-Диметилгексан	16	0,55
Фракция VI**		
1c,2t,3c-Триметилциклопентан	33	1,45
1c,2c,3t-Триметилциклопентан	16	0,70
2,4-Диметилгексан	30	1,31
2,3,4-Триметилпентан	13	0,57

* Примерно поровну.
** Остальные фракции были исследованы качественно (см. табл. 2).

Таблица 15

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентановой части ЕК-2

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводорода в вес. % на фракцию	на ЦК-2	Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводорода в вес. % на фракцию	на ЦК-2
Фракция I			Фракция V		
н.Пентан	35*	0,32	н.Гептан	80	3,89
Циклопентан	65	0,60	цис-1,2-Диметилциклопентан***	18	0,90
Фракция II			Фракция IX***		
2-Метилпентан } 3-Метилпентан }	81**	1,86	н.Октан	30	0,69
Фракция III			Фракция X		
н.Гексан	50	2,41	н.Октан	60	1,34
Метилциклопентан	40	1,92			
Фракция IV			Фракция XI		
2-Метилгексан } 3-Метилгексан }	60	2,86	н.Октан	60	2,14
транс-1,2-Диметилциклопентан	30	1,43	Фракция XII		
Циклогексан	5	0,24	н.Октан	30	0,45

* Количественный оптический анализ был затруднен из-за малого объема фракции. Найдено, что циклопентан безусловно преобладает. Количественный расчет произведен на основании показателя преломления и удельных объемов бинарной смеси н. пентан—циклопентан.

** Преобладает 3-метилпентан.

*** Фракции VI—VIII и XIII—XV были исследованы качественно (см. табл. 2).

Исследование парафино-циклопентановых фракций Е. Выделенные при помощи хроматографической адсорбции фракции Е имели следующие свойства: ЕК-1 — n_D^{20} 1,4131; d_4^{20} 0,7422; ЕК-2 — d_4^{20} 0,7202. Фракции Е подвергнуты разгонке на колонке эффективностью около 50 теоретических тарелок. Предварительно, путем разгонки отдельных порций (по 80 мл), сняты кривые разгонки этих фракций, приведенные на фиг. 2. Затем фракции Е (270—280 мл) разгонялись на узкие фракции, которые исследовались при помощи спектров комбинационного рассеяния света.

В табл. 12—15 показаны результаты разгонки фракций Е на узкие фракции, физические свойства этих фракций и результаты их оптического анализа.

На основании всех полученных данных вычислено содержание парафиновых и циклопентановых углеводородов в цельных бензинах, приведенное в табл. 2. В этой же табл. 2 подведен общий баланс всего исследования.

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки изучены бензиновые фракции двух нефтей казанбулакского месторождения с разных горизонтов. Во фракциях до 150° обнаружено качественно более 70 индивидуальных углеводородов. Количественно удалось расшифровать один из бензинов на 55%, другой — на 40%.

2. Показано, что, несмотря на близкое расположение залеганий изучавшихся нефтей, химическая природа углеводородов, составляющих их бензиновые погоны, различается чрезвычайно сильно.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 1, 100.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ, А. Л. ЛИБЕРМАН, Е. А. МИХАЙЛОВА, П. А. БАЖУЛИН, М. И. БАТУЕВ, С. А. УХОЛИН, Т. Ф. БУЛАНОВА и Г. А. ТАРАСОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

СООБЩЕНИЕ 3. СУРАХАНСКИЕ БЕНЗИНЫ

В настоящем сообщении приведены результаты исследования двух образцов бензинов из сураханской отборной и сураханской масляной нефтей. Все исследование проведено согласно ранее описанной методике [1], которая послужила и для исследования двух бензинов из нефтей казанбулакского месторождения [2], с тем отличием, что цельные бензины не выделялись путем перегонки нефтей в лаборатории, а были взяты уже готовыми.

Благодаря детальной разработке методики анализа и, в частности, способа получения активного и надежного для этих целей катализатора, а также в результате увеличения числа углеводородных эталонов для спектрального исследования, в данной работе удалось резко увеличить степень расшифровки индивидуального состава бензинов и значительно снизить потери по сравнению с исследованием, изложенным в предыдущем сообщении [2].

Оба сураханских бензина содержали некоторое количество сернистых соединений, очистка от которых не предусмотрена методикой. Однако это затруднение оказалось легко преодолимым и присутствие сернистых соединений не отразилось на результатах исследования.

Бензин из сураханской отборной нефти, обозначаемый в дальнейшем ЦС-1, был расшифрован количественно на 77,8%, а бензин из сураханской масляной нефти, обозначаемый в дальнейшем ЦС-2, расшифрован количественно на 84,0%. Буквенные обозначения фракций приняты такие же, как и в цитированных выше работах [1,2].

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Класс углеводородов	Число углеводородов, обнаруженных в бензине		Число углеводородов, определенных количественно в бензине		Общее число углеводородов, найденных в обоих бензинах
	ЦС-1	ЦС-2	ЦС-1	ЦС-2	
Парафины	21	19	18	19	25
Циклопентаны	8	8	7	8	10
Циклогексаны	7	8	7	8	8
Ароматические	6	6	6	6	6
Всего	42	41	38	41	49

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензинах ЦС-1 и ЦС-2

Наименование углеводорода	Содержание в % по весу на ЦС-1	Содержание в % по весу на ЦС-2	Наименование углеводорода	Содержание в % по весу на С-1	Содержание в % по весу на ЦС-2
Парафиновые углеводороды					
Метан	—	0,03	2,2-Диметилпентан	0,28	0,22
Пропан	0,08	—	2,4-Диметилпентан	1,13	0,43
Бутан	0,71	0,08	3,3-Диметилпентан	0,68	—
н.Пентан	0,55	0,94	2,2,3-Триметилбутан	0,28	0,11
2-Метилбутан	0,80	0,67	н.Октан	—	5,76
н.Гексан	0,62	3,82	2-Метилгептан	+?	5,70
2-Метилпентан	1,67	} 3,07	3-Метилгептан	+?	3,69
3-Метилпентан	0,60		4-Метилгептан	+	—
2,2-Диметилбутан	0,44	0,19	2,2-Диметилгексан	0,49	—
2,3-Диметилбутан	1,07	0,38	2,3-Диметилгексан	+	—
н.Гептан	+	6,40	2,4-Диметилгексан	0,49	0,39
2-Метилгексан	3,16	3,01	2,5-Диметилгексан	0,49	—
3-Метилгексан	1,91	2,01			
			Всего	15,4	36,9
Циклопентановые углеводороды					
Циклопентан	0,06	0,76	Этилциклопентан	+	0,39
Метилциклопентан	4,59	2,88	$1^c, 2^t, 3^c$-Триметилциклопентан	2,05	—
1,1-Диметилциклопентан	0,96	—	1,2,4-Триметилциклопентан	3,45	4,28
цис-1,2-Диметилциклопентан	} 5,49	—	н.Пропилциклопентан	—	0,79
транс-1,2-Диметилциклопентан		3,01	Изопропилциклопентан	—	0,53
1,3-Диметилциклопентан	1,91	2,00	Всего	18,5	14,6
Циклогексановые углеводороды					
Циклогексан	7,37	4,57	1,4-Диметилциклогексан	1,12	1,71
Метилциклогексан	20,05	12,53	Этилциклогексан	2,23	2,28
1,1-Диметилциклогексан	2,99	1,20	1,1,3-Триметилциклогексан	—	0,52
1,2-Диметилциклогексан	1,12	2,19	Другие циклогексановые углеводороды состава C_9H_{18}	2,52	0,70
1,3-Диметилциклогексан	5,68	3,33			
			Всего	43,1	29,0
Ароматические углеводороды					
Бензол	0,04	0,88	*m*-Ксилол	0,18	0,59
Толуол	0,18	1,00	*p*-Ксилол	0,12	0,25
o-Ксилол	0,03	0,32	Этилбензол	0,28	0,45
			Всего	0,8	3,5
			Расшифровано в % на ЦС-1 и ЦС-2	77,8	84,0
			Остались количественно нерасшифрованными, но частично расшифрованы качественно, в % на ЦС-1 и ЦС-2	9,7	4,8
			Потери в % на ЦС-1 и ЦС-2	5,9	7,2
			Остатки в колбах при разгонках, в % на ЦС-1 и ЦС-2	6,6	4,0
			Всего в % на ЦС-1 и ЦС-2	100,0	100,0

*+ — углеводород обнаружен качественно.
+? — присутствие этого углеводорода возможно.

В обоих бензинах обнаружено 49 различных углеводородов. Распределение этих углеводородов по классам дано в табл. 1.

Как видно из табл. 1, число углеводородов, расшифрованных качественно и количественно в каждом из бензинов, почти совпадает. Число найденных углеводородов по различным классам также одинаково для обоих бензинов. Однако природа этих углеводородов различна и оба бензина значительно отличаются друг от друга по своему индивидуальному составу. Это различие состава легко видеть из табл. 2, в которой приведены количества индивидуальных углеводородов, найденных в исследованных бензинах.

Бензин из отборной нефти содержит почти в два раза меньше парафиновых углеводородов, чем бензин из масляной нефти. В бензине ЦС-1 главным образом найдены изопарафины (13,4% из общего содержания парафинов 15,4%), а в бензине ЦС-2 парафины нормального и изостроения содержатся приблизительно в равных количествах (17,0 и 19,9%). Разветвленных парафинов с четвертичным углеродным атомом содержится больше в бензине ЦС-1 (2,05%), чем в бензине ЦС-2 (0,52%), однако главная масса изопарафинов состоит из углеводородов, не содержащих четвертичного атома углерода.

При рассмотрении состава бензинов по группам углеводородов с одинаковым молекулярным весом видно, что из углеводородов состава C_5 и C_6 в обоих бензинах найдены все возможные изомеры, кроме неопентана; из углеводородов состава C_7 н. гептан найден в бензине ЦС-2, а в бензине ЦС-1 он обнаружен лишь качественно; среди изомеров гептана отсутствуют в обоих бензинах 2,3-диметилпентан и 3-этилпентан; из углеводородов состава C_8 н. октан найден только в бензине ЦС-2; среди однозамещенных изооктанов найдены лишь 2-метил- и 3-метилгептаны, среди двузамещенных только три изомера 2,2-, 2,4- и 2,5-диметилгексаны; сильно разветвленные изооктаны отсутствуют. Из углеводородов состава C_9 в обоих бензинах не найдено ни одного изомера. Это позволяет думать, что высококипящая часть бензинов состоит главным образом из нафтеновых углеводородов.

При рассмотрении циклопентановых углеводородов можно сказать, что бензин ЦС-1 содержит значительно больше двузамещенных (8,4%), чем бензин ЦС-2 (5,0%), где циклопентановые углеводороды распределены по молекулярному весу более равномерно. Содержание циклогексановых углеводородов, высокое в обоих бензинах, почти в полтора раза больше в бензине из отборной нефти, чем из масляной; особенно поражает высокое содержание метилциклогексана (20,05% в ЦС-1 и 12,53% в ЦС-2). Содержание ароматических углеводородов незначительно (0,8 и 3,5%), причем оно выше в том бензине, где содержание циклогексанов меньше (ЦС-2).

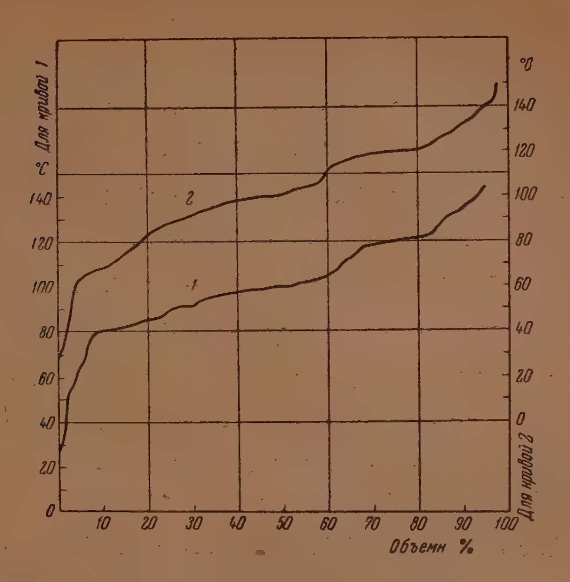
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все фракции, получаемые в процессе исследования, обозначались для удобства буквенными индексами в согласии со схемой, приведенной в ранее опубликованной статье [1].

Исходные бензины разгонялись на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. Результаты разгонок и свойства исходных бензинов даны в табл. 3 и 4 и на фиг. 1. Ввиду того что оба образца, как показала разгонка, представляют собой легкие бензины, окончательный расчет индивидуального состава произведен, считая на исходные бензины. Таким образом, в данном случае исходные бензины соответствовали «цельным» бензинам Ц.

При разгонке исходных бензинов собирались три фракции: газовая часть $К_1$ — конденсат в газовых ловушках, охлаждаемых до —70°, легкая фракция Л — дестиллат от начала кипения до первых признаков появле-

ния бензола в дестиллате (положительная формолитовая реакция) и фракция А — от конца кипения фракции Л до 150°.



Фиг. 1. Кривые разгонки фракций: *1*—ШС-1, *2*—ШС-2

Исследование газов легких фракций ($К_1$ и Л). В случае фракции $К_1$С-1 взято для разгонки на колонке Подбельняка 6,6 г фракции, из которых получено 0,4 г пропана, 3,6 г бутана и 2,6 г вышекипящего остатка. Отсюда содержание в бензине ЦС-1 пропана 0,08% и н. бутана 0,71%. Остаток от всей порции газа $К_1$ не был выделен вследствие аварии.

Во фракции ЛС-1 газа не оказалось. Таким образом, в данном случае легкая фракция ЛС-1 соответствовала дебутанизированной легкой фракции МС-1.

Разгонка легкой части производилась на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок. Одновременно с отбором фракций снималась кривая разгонки. Так как все полученные фракции содержали небольшое количество (менее 0,1%) сернистых соединений, то для удаления последних фракции пропускались через силикагель. При этом происходило отделение сернистых соединений от углеводородов и сернистые соединения собирались в спиртовой части. Количества полученных фракций и их свойства после освобождения от сернистых соединений приведены в табл. 5.

Поскольку средние температуры кипения, удельные веса и показатели преломления фракций I и II отвечают соответствующим константам 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537; d_4^{20} 0,6197) и н.пентана (т. кип. 36,07°; n_D^{20} 1,3575; d_4^{20} 0,6262), то количества этих фракций на цельный бензин отвечают содержанию этих углеводородов в бензине.

Фракция III, как показало исследование спектра комбинационного рассеяния света, содержит 85% 2,2-диметилбутана и 15% циклопентана. Отсюда содержание 2,2-диметилбутана на цельный бензин составляет 0,32%, а циклопентана — 0,06%.

Остаток от разгонки МС-1, содержащий сернистые соединения, для очистки пропускался через силикагель, после чего присоединен к фракции ВС-1 (см. ниже).

Таблица 3

Результаты разгонки исходного бензина ЦС-1

Наименование фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ЦС-1
Взято для разгонки	—	2132	1,4162	0,756	100,0
$К_1С$-1—газовая часть	—	28,4	—	—	1,3
ЛС-1—легкая фракция	27,3— 57,6	51,0	—	—	2,4
АС-1—основная фракция	57,6—150,0	1970,0	1,4148	0,7496	92,4
Остаток	—	63,0	—	—	3,0
Потери	—	19,6	—	—	0,9

Таблица 4

Результаты разгонки исходного бензина ЦС-2

Наименование фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ЦС-2
Взято для разгонки	—	1248	1,4097	0,7335	100,0
$К_1С$-2—газовая часть	—	6,6	—	—	0,5
ЛС-2—легкая фракция	29,5— 48,4	21,4	—	—	1,7
АС-2—основная фракция	48,4—149,8	1186,8	1,4100	0,7358	95,1
Остаток	—	8,6	—	—	0,7
Потери	—	24,6	—	—	2,0

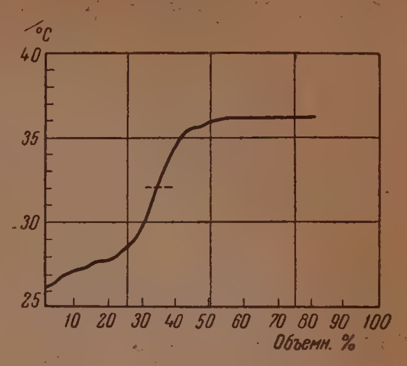
Таблица 5

Результаты разгонки МС-1 и свойства фракций

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С	Содержание в вес. %	
						на МС-1	на ЦС-1
Взято для разгонки		51,0				100,00	
I	25,7—32,0	16,9	1,3533	0,6202	76,9	33,14	0,80
II	32,0—42,1	11,7	1,3577	0,6280	70,3	22,94	0,55
III	42,1—55,2	8,1	1,3763	0,6617	65,6	15,88	0,38
Остаток		10,2	—	—	—	20,00	0,48
Потери		4,1	—	—	—	8,04	0,19

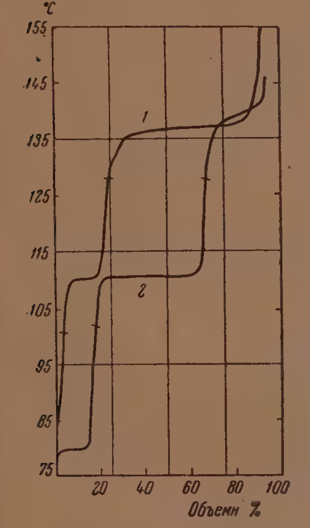
Для исследования фракции $К_1С$-2 взято 6,6 г; при разгонке на колонке Подбельняка получено 0,39 г метана, 0,12 г промежуточной фракции (углеводороды $С_2$ и $С_3$) и 0,99 г бутана. Отсюда содержание метана в цельном бензине 0,03%, а содержание бутана — 0,08%.

Поскольку газовой части в ЛС-2 не имелось, остаток от отгонки газа $К_1$ был присоединен к ЛС-2. В МС-2 присутствовали следы сернистых соединений, поэтому фракция пропускалась через силикагель. Потери и сернистые соединения составили всего 1,0 г. Очищенная таким образом легкая часть разгонялась на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок. Результаты разгонки и количества фракций приведены в табл. 6 и на фиг. 2.



Фиг. 2. Кривая разгонки фракции МС-2

Средние температуры кипения, удельные веса и показатели преломления фракций I и II отвечают 2-метилбутану и н.пентану. При расчете на цельный бензин содержание 2-метилбутана составляет 0,64%, а содержание н.пентана — 0,91%. Остаток, из-за малого количества его, оптическому исследованию не подвергался.



Фиг. 3. Кривые разгонки фракций: 1—БС-1; 2—ДС-1

Отделение ароматики от смеси парафинов и нафтенов. Фракции А подвергались хроматографическому разделению на силикагеле. При этом были выделены ароматика (Б) и парафино-нафтеновая часть (В). Результаты разделения обоих бензинов сведены в табл. 7.

В табл. 7 приведены как фактически выделенные количества фракций Б и В, так и исправленные; последние получены прибавлением к фактически выделенным количествам тех количеств фракций, которые были использованы для проведения реакции на ароматические углеводороды и для определения показателя преломления и, следовательно, не являются потерями с точки зрения анализа. Истинные потери, которые приведены в конце табл. 7, составляют доли процента.

Исследование ароматики Б. Выделенные при помощи силикагеля ароматические углеводороды разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно снимались кривые разгонки и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу и ксилолам. Фракция III исследовалась при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Результаты разгонок, свойства фракций и результаты оптического анализа приведены в табл. 8 и 9. Кривая разгонки БС-1 дана на фиг. 3.

В табл. 2 приведено вычисленное на основании этих данных содержание ароматических углеводородов в цельных бензинах.

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Парафино-нафтеновые части В бензинов подвергались дегидрогенизации для превращения циклогексановых углеводородов в ароматические с целью их последующего отделения и определения качественного и количественного состава. До дегидрогенизации фракции В имели следующие свойства: ВС-1—

Таблица 6

Результаты разгонки МС-2 и свойства фракций

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С	Содержание в вес. % на МС-2*	Содержание в вес. % на ЦС-2
Взято для разгонки		24,5				100,0	
I	26,0—32,0	7,9	1,3533	0,6195	76,3	31,0	0,64
II	32,0—36,2	11,1	1,3568	0,6269	70,1	43,6	0,91
Остаток		3,2	1,3857	0,6831	49,7	12,5	0,26
Потери		2,3	—	—	—	9,0	0,19

* Считая на М с сернистыми соединениями, т. е. на 25,9 г.

Таблица 7

Хроматографическое разделение фракций А

Фракции	Взято фракции в г	Ароматика Б: факт. г	Ароматика Б: испр. г	Ароматика Б: % на А	Ароматика Б: % на Ц	Парафино-нафтеновая часть В: факт. г	Парафино-нафтеновая часть В: испр. г	Парафино-нафтеновая часть В: % на А	Парафино-нафтеновая часть В: % на Ц	Потери: г	Потери: % на А	Потери: % на Ц
АС-1	1865,0	18,6	20,1	1,00	0,92	1833,7	1834,3	98,35	90,87	10,6	0,65	0,61
АС-2	1118,9	43,5	43,8	3,80	3,61	1068,2	1068,4	95,39	90,72	6,7	0,81	0,77

Таблица 8

Результаты разгонки ароматики БС-1

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ЦС-1
Взято для разгонки		17,1	1,4946	0,8610	
I	78,7—100,0	0,7	1,4788	0,8431	0,04
II	100,0—127,2	3,5	1,4909	0,8548	0,18
III	127,2—145,7	11,35	1,4957	0,8639	0,61
Остаток		0,3	—	—	0,02
Потери		1,25	—	—	0,07

Результаты оптического анализа фракции III

		вес. % на ЦС-1
о-Ксилол	5%	0,03
m-Ксилол	30%	0,18
p-Ксилол	20%	0,12
Этилбензол	45%	0,28

Таблица 9

Результаты разгонки ароматики БС-2

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ЦС-2
Взято для разгонки		41,4	1,4979	0,8675	
I	77,7—101,2	9,8	1,4998	0,8742	0,88
II	101,2—127,2	11,15	1,4971	0,8660	1,00
III	127,2—145,3	17,9	1,4980	0,8664	1,61
Остаток		0,55	—	—	0,05
Потери		3,0	—	—	0,07

Результаты оптического анализа фракции III

		вес. % на ЦС-2
o-Ксилол	20%	0,32
m-Ксилол	37%	0,59
p-Ксилол	16%	0,25
Этилбензол	27%	0,45

n_D^{20} 1,4139; d_4^{20} 0,7485; анилиновая точка 50,2°; ВС-2 — n_D^{20} 1,4067; d_4^{20} 0,7314; анилиновая точка 56,7°.

Количества взятых для дегидрогенизации фракций В и полученных катализатов (фракций Г) приведены в табл. 10. Так же, как и в табл. 7, здесь указаны фактические и исправленные количества Г, полученные введением поправки на расход фракции Г для определения показателя преломления во время дегидрогенизации.

Таблица 10

Количества фракций, взятых и полученных при дегидрогенизации

Фракции	Взято в г	Получено Г в г	
		фактич.	исправл.
ВС-1	742	699,0	699,5
ВС-2	728	698,0	698,2

После дегидрогенизации над платинированным углем с добавкой железа были получены катализаты Г, которые имели следующие свойства: ГС-1 — n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,7836; анилиновая точка 12,9°; ГС-2 — n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 0,7519; анилиновая точка 35,5°.

Разделение катализатов Г на ароматические углеводороды и смеси парафинов и циклопентанов. Фракции Г подвергались хроматографическому разделению на силикагеле. При этом были выделены ароматика (Д), образовавшаяся в результате дегидрогенизации циклогексана, и парафино-циклопентановая часть (Е). Результаты разделения обоих бензинов сведены в табл. 11.

Таблица 11

Хроматографическое разделение катализатов ГС-1 и ГС-2

Фракции	Взято катализата в г	Результаты разделения					
		ароматика Д		парафино-циклопентановая часть Е		потери	
		в г	в % на Г	в г	в % на Г	в г	в % на Г
ГС-1	677,0	300,0	44,31	373,0	55,10	4,0	0,59
ГС-2	679,0	200,5	29,53	470,5	69,29	8,0	1,18

Таблица 12

Результаты разгонки ароматики ДС-1

№ фракции	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}
Взято для разгонки		69,6	1,4964	0,8642
I	79,0—101,9	12,55	1,4992	0,8751
II	101,9—127,1	34,35	1,4962	0,8654
III	127,1—146,1	17,6	1,4971	0,8650
Остаток		4,4		
Потери		0,8		

Результаты оптического анализа фракции III

o-Ксилол	11%
m-Ксилол	56%
p-Ксилол	11%
Этилбензол	22%

Таблица 13

Результаты разгонки ароматики ДС-2

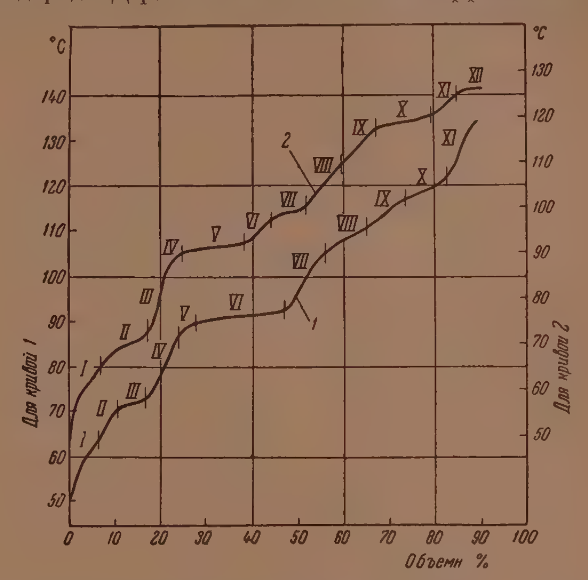
№ фракции	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}
Взято для разгонки		67,15	1,4960	0,8654
I	78,2—100,5	11,1	1,4972	0,8715
II	100,5—127,9	30,75	1,4948	0,8629
III	127,9—148,8	23,5	1,4967	0,8655
Остаток		1,75		
Потери		0,05		

Результаты оптического анализа фракции III

o-Ксилол	23%
m-Ксилол	35%
p-Ксилол	18%
Этилбензол	24%

Вследствие высокого содержания ароматики в катализатах Г, разделение их на силикагеле производилось при помощи смещающей жидкости — изопентана. Поэтому не было необходимости в расходовании исследуемой смеси углеводородов на определение показателя преломления и формолитовую реакцию. Следовательно, для расчетов брались фактически выделенные количества Д и Е, приведенные в табл. 11.

Исследование ароматики Д. Выделенные при хроматографии ароматические углеводороды Д разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно снимались кривые разгонки и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу и ксилолам. Ксилольные



Фиг. 4. Кривые разгонки фракций; *1* — ЕС-1, *2* — ЕС-2

Таблица 14

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕС-1

№ фракции	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	Вес. % фракции на ЦС-1	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
Взято для разгонки		217,1	47,20*	1,4047	0,7277	58,0
I	44,5—63,0	10,9	2,37	1,3735	0,6581	70,8
II	63,0—71,0	8,5	1,85	1,3822	0,6784	61,8
III	71,0—73,0	15,8	3,43	1,4052	0,7356	37,9
IV	73,0—86,5	13,0	2,83	1,3981	0,7048	56,2
V	86,5—90,0	8,8	1,91	1,4008	0,7206	58,1
VI	90,0—92,2	44,0	9,57	1,4032	0,7275	55,3
VII	92,2—105,0	17,2	3,74	1,4095	0,7409	51,1
VIII	105,0—111,0	22,7	4,93	1,4073	0,7346	62,3
IX	111,0—117,0	17,1	3,72	1,4073	0,7314	64,3
X	117,0—121,5	22,7	4,93	1,4117	0,7414	60,4
XI	121,5—133,0	9,8	2,13	1,4169	0,7542	59,0
XII	133,0—137,3	12,6	2,74	1,4172	0,7514	65,2
Остаток		11,5	2,50	—	—	—
Потери		2,5	0,54	—	—	—

* Здесь и в табл. 16 указанное количество выражает процентное содержание в ЦС-1 и в ЦС-2 всей данной фракции, а не взятой для исследования порции.

Таблица 15

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентановой части ЕС-1

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в вес. %: на фракцию	Содержание углеводородов в вес. %: на ЦС-1
Фракция I		
2,3-Диметилбутан	45	1,07
2-Метилпентан	45	1,07
2,2-Диметилбутан	5	0,12
3-Метилпентан } Циклопентан }	Качественно	
Фракция II		
2-Метилпентан } 3-Метилпентан }	65	0,60; 0,60
н. Гексан	15	0,28
Метилциклопентан	20	0,37
Фракция III		
Метилциклопентан	90	3,09
н. Гексан	10	0,34
Фракция IV		
Метилциклопентан	40	1,13
2,4-Диметилпентан	40	1,13
2,2-Диметилпентан } 2,2,3-Триметилбутан }	Примерно поровну	0,28; 0,28
3,3-Диметилпентан	Качественно	
Фракция V		
1,1-Диметилциклопентан	50	0,96
3,3-Диметилпентан	35	0,68
2-Метилгексан	15	0,29
Фракция VI		
транс-1,2-Диметилциклопентан	30	2,87
цис- и транс-1,3-Диметилциклопентаны	20	1,91
2-Метилгексан	30	2,87
3-Метилгексан	20	1,91
Фракция VII		
цис- и транс-1,2-Диметилциклопентаны	70	2,62
н. Гептан } Этилциклопентан } Метилциклогексан } Смесь изомеров 1,3-диметилциклопентана }	Качественно	
Фракция VIII		
1,2,4-Триметилциклопентан	70	3,45
2,2-Диметилгексан	10	0,49
2,4-Диметилгексан	10	0,49
2,5-Диметилгексан	10	0,49
Фракция IX		
$1^{c},2^{t},3^{c}$-Триметилциклопентан	55	2,05
2,3-Диметилгексан	Качественно	
Фракция X		
1,1-Диметилциклогексан	50	2,46
2-Метилгептан } 3-Метилгептан } 4-Метилгептан }	Качественно	
Фракция XI		
1,1-Диметилциклогексан	25	0,53
Фракция XII		
Оптически не исследована		

фракции исследовались оптически. Результаты разгонок, свойства фракций и результаты оптического анализа приведены в табл. 12 и 13. Кривая разгонки ДС-1 приведена на фиг. 3.

Таблица 16

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕС-2

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	Вес. % фракции на ЦС-2	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С
Взято для разгонки		213,5	60,3	1,3990	0,7132	62,8
I	43,0— 65,0	13,5	3,81	1,3762	0,6758	66,8
II	65,0— 72,2	20,8	5,88	1,3855	0,6858	57,7
III	72,2— 83,5	7,7	2,17	1,4026	0,7289	44,6
IV	83,5— 90,0	5,8	11,64	1,3962	0,7095	61,6
V	90,0— 92,2	35,5	0,03	1,3979	0,7133	60,4
VI	92,2— 97,0	5,4	1,53	1,3970	0,7094	61,2
VII	97,0—100,0	19,4	5,48	1,3906	0,6916	66,7
VIII	100,0—109,5	14,0	3,95	1,4063	0,7327	57,6
IX	109,5—117,5	18,3	5,17	1,4061	0,7292	64,9
X	117,5—120,0	25,8	7,29	1,4034	0,7197	67,4
XI	120,0—124,0	9,1	2,57	1,4097	0,7360	65,0
XII	124,0—127,0	14,7	4,15	1,4019	0,7156	68,1
XIII	127,0—136,3	9,3	2,63	1,4124	0,7408	65,8
Остаток		11,0	3,10	1,4165	—	—
Потери		3,2	0,90	—	—	—

Так как ароматические углеводороды Д получались в результате дегидрогенизации присутствующих в бензине циклогексановых углеводородов, то бензольные фракции ароматики Д соответствуют циклогексану, толуольные — метилциклогексану, а ксилольные — диметилциклогексанам и этилциклогексану. Из полученных данных, характеризующих количество и состав фракций ароматики Д, с учетом выделяющегося при дегидрогенизации водорода, вычислено содержание циклогексановых углеводородов в бензинах.

Результаты вычисления приведены в сводной табл. 12.

Исследование парафино-циклопентановых фракций Е. Полученные при хроматографическом отделении ароматики Д парафино-циклопентановые части Е разгонялись на фракции на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок. Предварительно были сняты кривые разгонки 100 мл фракции Е из каждого бензина. Кривые разгонок ЕС-1 и ЕС-2 показаны на фиг. 4. Вертикальные линии на кривых указывают пределы отбора фракций.

Полученные фракции охарактеризовывались по их физическим свойствам и анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния света.

В табл. 14, 15, 16 и 17 показаны результаты разгонок, физические свойства и результаты оптического анализа. На основании полученных данных вычислено содержание парафиновых и циклопентановых углеводородов в цельных бензинах.

В проведении данной работы участвовали ст. лаборант А. Д. Матвеева и лаборанты: М. Ф. Зулина, Т. В. Лапшина, В. А. Оводова, К. Г. Рябова и Г. С. Тайц.

Таблица 17

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентановой части ЕС-2

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу		Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу	
	на фракцию	на ЦС-2		на фракцию	на ЦС-2
Фракция I			**Фракция VIII**		
2-Метилпентан 3-Метилпентан	65	2,48	н. Гептан	30	1,19
Циклопентан	20	0,76	Этилциклопентан	10	0,39
2,3-Диметилбутан	10	0,38	1,2,4-Триметилциклопентан	30	1,18
2,2-Диметилбутан	5	0,19	2,4-Диметилгексан	10	0,39
			Не расшифровано	20	0,80
Фракция II			**Фракция IX**		
Метилциклопентан	25	1,47	1,2,4-Триметилциклопентан	60	3,10
н. Гексан	65	3,82	2-Метилгептан	30	1,55
3-Метилпентан	10	0,59	Не расшифровано	10	0,52
Фракция III			**Фракция X**		
Метилциклопентан	65	1,41	2-Метилгептан	50	3,64
2,2-Диметилпентан	10	0,22	3-Метилгептан	40	2,92
2,2,3-Триметилбутан	5	0,11	1,1-Диметилциклогексан	10	0,73
2,4-Диметилпентан	20	0,43			
Фракция IV			**Фракция XI**		
Оптически не исследована			2-Метилгептан	20	0,51
			н. Октан	40	1,03
			3-Метилгептан	30	0,77
			1,1-Диметилциклогексан	10	0,26
Фракция V			**Фракция XII**		
2-Метилгексан	30	3,01	н. Октан	95	3,94
3-Метилгексан	20	2,01	1,1-Диметилциклогексан	5	0,21
1,3-Диметилциклопентан	20	2,00			
транс-1,2-Диметилциклопентан	30	3,01			
Фракция VI			**Фракция XIII**		
Оптически не исследована			н.Октан	30	0,79
			н.Пропилциклопентан	30	0,79
			Изопропилциклопентан	20	0,53
			1,1,3-Триметилциклогексан	20	0,52
Фракция VII					
н.Гептан	95	5,21			
Не расшифровано	5	0,27			

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуального состава бензинов проанализированы два образца бензинов из сураханской отборной и сураханской масляной нефтей.

2. Индивидуальный состав бензина из сураханской отборной нефти расшифрован количественно на 77,8%, а бензина из сураханской масляной нефти на 84,0%. В обоих бензинах определено количественно 47 углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
20.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 2, 100.
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 266.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Э. С. ШАПИРО

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 7. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА К ВИНИЛБУТИЛОВОМУ ЭФИРУ ПРОТИВ ПРАВИЛА МАРКОВНИКОВА

Меркаптаны присоединяются к простым виниловым эфирам исключительно против правила Марковникова, если реакцию между ними проводить в запаянных эвакуированных ампулах [1]. Мы предположили ранее [1], что в этом случае катализатором являются минимальные следы кислорода и что реакция эта имеет характер свободнорадикального процесса, как и другие случаи «аномального» присоединения.

В настоящей работе показано, что жидкий сероводород и винилбутиловый эфир, взаимодействуя в этих же условиях, дают главным образом β-бутоксиэтилмеркаптан (I) и β,β′-дибутоксидиэтилсульфид (II). Варьируя соотношения между эфиром и сероводородом, можно сдвигать реакцию в сторону преимущественного образования меркаптана или сульфида, что позволяет проводить синтез с достаточно высоким выходом обоих этих продуктов (уравнения (1) и (2):

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + H_2S \xrightarrow{-O-O-} \underset{(I)}{C_4H_9OCH_2CH_2SH} \qquad (1)$$

$$C_4H_9OCH_2CH_2SH + C_4H_9OCH = CH_2 \xrightarrow{-O-O-} \underset{(II)}{(C_4H_9OCH_2CH_2)_2S} \qquad (2)$$

Однако сульфидная фракция во всех опытах содержит также и изомерный α,β-дибутоксидиэтилсульфид (IV), количество которого возрастает с увеличением исходной концентрации сероводорода. Поскольку ранее мы показали экспериментально [1], что меркаптаны в условиях опыта присоединяются к виниловым эфирам исключительно против правила Марковникова, то источником сульфида (IV) может являться только присоединение сероводорода к виниловому эфиру по правилу Марковникова с образованием α-бутоксиэтилмеркаптана (III) (уравнение (3)), который в силу своей большой реакционноспособности немедленно реагирует с эфиром «аномально» (уравнение (4)):

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + H_2S \xrightarrow{H_2S} \underset{(III)}{CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ SH \end{matrix}} \qquad (3)$$

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ SH \end{matrix} \xrightarrow{-O-O-} \underset{(IV)}{C_4H_9OCH_2CH_2SCH(OC_4H_9)CH_3} \qquad (4)$$

Количество полученного сульфида (IV) дает, таким образом, возможность рассчитать долю молекул сероводорода, вступающих в реакцию в соответствии с правилом Марковникова. Как видно из данных табл. 1 (экспериментальная часть), она в большинстве опытов не превышает 10%. Таким образом, вопреки имеющимся в литературе высказываниям [2], сероводород может присоединяться в мягких условиях к этиленовой связи преимущественно против правила Марковникова в присутствии тех же катализаторов, которые вызывают присоединение к ней меркаптанов.

В экспериментальной части этой работы мы доказали с полной определенностью высказанное ранее предположение о том, что катализатором в этих условиях являются незначительные количества кислорода, растворенного в виниловом эфире. Прямым доказательством служит значительное ускорение реакции при введении в ампулу сухого кислорода в количестве, не превышающем 0,01 вес. % (табл. 3). Главными косвенными доказательствами являются: 1) значительное снижение скорости реакции при сохранении ее направления в случае многократной перегонки перед опытом винилового эфира в токе азота; 2) полное прекращение реакции аномального присоединения под влиянием антиоксиданта гидрохинона, внесенного в реакционную среду в количестве ~0,5% к весу эфира (табл. 2). В присутствии антиоксиданта наблюдается реакция присоединения к винилбутиловому эфиру в соответствии с правилом Марковникова не только самого сероводорода (уравнение (3)), но и образовавшегося меркаптана (уравнение (5)) о чем свидетельствует появление в реакционной смеси α, α′-дибутоксидиэтилсульфида (V).

$$CH_2=CHOC_4H_9 + CH_3-CH\begin{matrix}OC_4H_9\\ SH\end{matrix} \xrightarrow{H_2S} S\begin{matrix}CH_3CH-OC_4H_9\\ CH_3CH-OC_4H_9\end{matrix} \quad (5)$$

(V)

Таким образом, катализатором «аномального» присоединения служат следы кислорода. Продукты окисления винилового эфира, как это будет показано ниже, оказывают на реакцию прямо противоположное влияние и поэтому безусловно не могут катализировать.

Механизм «аномального» присоединения может быть представлен обычной схемой цепного свободнорадикального процесса [3]

$$H_2S + -O-O- \rightarrow HS^{\cdot} + HOO^{\cdot} \quad (6)$$

$$CH_2=CHOR + HS^{\cdot} \rightarrow HSCH_2\dot{C}HOR \quad (7)$$

$$H_2S + HSCH_2\dot{C}HOR \rightarrow HSCH_2CH_2OR + HS^{\cdot} \text{ и т. д.} \quad (8)$$

и далее

$$HSCH_2CH_2OR + -O-O- \rightarrow ROCH_2CH_2S^{\cdot} + HOO^{\cdot} \quad (9)$$

$$CH_2=CHOR + ROCH_2CH_2S^{\cdot} \rightarrow ROCH_2CH_2SCH_2\dot{C}HOR \quad (10)$$

$$\underset{(\text{или } H_2S)}{ROCH_2CH_2SH} + ROCH_2CH_2SCH_2\dot{C}HOR \rightarrow (ROCH_2CH_2)_2S + \underset{(\text{или } HS^{\cdot}) \text{ и т. д.}}{ROCH_2CH_2S^{\cdot}} \quad (11)$$

Стадии 6—8 (присоединение сероводорода) имеют несколько большую скорость, чем стадии 9—10 (присоединение меркаптана), так как в реакционной среде почти всегда присутствует β-бутоксиэтилмеркаптан.

Свободнорадикальная реакция присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру отличается рядом характерных особенностей, совершенно не укладывающихся в перекисную теорию Караша, и повторяет в этом смысле изученную нами ранее реакцию присоединения меркаптанов к простым виниловым эфирам [1]. Так, мы установили (табл. 4), что продукты окисления, образующиеся при длительном хранении эфира в соприкосновении с воздухом, а также перекись бензоила и перекись водорода не только не ускоряют аномального присоединения, но, наоборот, значительно его замедляют. Это приводит (в зависимости от исходной концентрации сероводорода) или к полному торможению процесса или к присоединению сернистых остатков в соответствии с правилом Марковникова. Подходящими катализаторами для аномального присоединения оказался аскаридол (табл. 6), а также — небольшие количества (~0,1 вес. %) концентрированного раствора хлористого водорода в диоксане, содержащего перекись пока неизвестного строения [4] (табл. 5). Следовательно, для этой реакции характерна ее особая избирательность по отношению к перекисному катализатору.

Весьма своеобразно отношение этой реакции к молекулярному кислороду. Если ничтожные следы растворенного кислорода — положительный катализатор процесса «аномального» присоединения, то введение его в реакционную среду в количествах уже ~0,05% по весу оказывает на него резко ингибирующее влияние и ведет, как и в случае перекиси бензоила и перекиси водорода, к получению в основном продуктов в соответствии с правилом Марковникова (табл. 3). Между тем, такие же примерно количества кислорода применялись некоторыми авторами [5] для ускорения реакции аномального присоединения HBr к бромистому аллилу и тормозящего его действия на указанной системе реагентов не обнаружено. Напомним, что Карашем с сотрудниками было высказано ранее положение о том, что перекиси и кислород играют в реакциях аномального присоединения исключительно роль катализаторов.

Наши опыты показывают, что перекисная теория Караша в существующем виде не является справедливой по отношению ко всем жидкофазным реакциям присоединения, имеющим свободнорадикальный механизм. Не всегда перекиси или кислород являются катализаторами свободнорадикальных реакций присоединения, их катализирующее действие для некоторых систем весьма избирательно и, очевидно, зависит от энергии, а следовательно, способа возникновения радикала — инициатора цепи (в нашем случае RS˙, возникающего по уравнениям (6), (9)).

Особенно большое значение для дальнейшего хода реакции имеет химическая природа радикала, ведущего цепь (в нашем случае RSCH₂ĊHOR), и главным образом — склонность этого радикала к реакциям окисления или восстановления. С нашей точки зрения, ингибирующий эффект значительных количеств кислорода, а также H_2O_2 и перекиси бензоила связан с обрывом цепей благодаря легкому окислению в соответствии с уравнениями (12), (13) радикалов, образующихся по уравнениям (7), (10):

$$\mathrm{HSCH_2\dot{C}HOR + O_2 \rightarrow HSCH_2\underset{\underset{\displaystyle O-O-}{|}}{C}HOR} \qquad (12)$$

$$\mathrm{ROCH_2CH_2SCH_2\dot{C}HOR + O_2 \rightarrow ROCH_2CH_2SCH_2\underset{\underset{\displaystyle O-O-}{|}}{C}HOR} \qquad (13)$$

Такое окисление препятствует получению конечных продуктов и регенерации исходных радикалов в соответствии с уравнениями (8), (11) и может

в конечном счете привести к скоплению в реакционной среде окисленных веществ типа полученных Михайловым и Блохиной [6], а также Карашем [7] при совместном действии на олефины меркаптанов и кислорода. Эти продукты окисления должны иметь в случае виниловых эфиров кислый характер и, возможно, являются даже катализаторами присоединения сернистых остатков по правилу Марковникова. Такого рода предположение о роли кислорода тем более вероятно, что его ингибирующий эффект в реакциях полимеризации [8] и газофазных реакциях присоединения к двойной связи галоидов [9] и HBr [10] известен и объясняется именно таким образом.

Торможение реакции присоединения избыточным кислородом или перекисью должно находиться в прямой зависимости от склонности ведущего цепь радикала к дальнейшему окислению. Судя по имеющимся экспериментальным данным, радикалы некоторых жидкофазных реакций присоединения следует расположить в следующий ряд в порядке их возрастающей склонности к окислению:

$$BrCH_2\dot{C}HR < RSCH_2\dot{C}HR < RSCH_2\dot{C}HOR < HSCH_2\dot{C}HOR$$

Действительно, ингибирующее влияние перекисей и кислорода не было замечено для реакций присоединения бромистого водорода к олефинам; в жидкой фазе имеется только одно указание на торможение перекисями реакции присоединения меркаптанов к олефинам [11]; наконец, из реакций виниловых эфиров тормозящий эффект кислорода особенно сильно сказывается на присоединении H_2S и несколько меньше — на присоединении меркаптанов [1].

Для того чтобы привести существующую теорию в соответствие с новыми экспериментальными фактами, необходимо более детальное изучение химической природы радикалов, образующихся при реакциях присоединения. На настоящей стадии исследования совершенно недостаточен также тот общий и безразличный подход к механизму действия окислительных цепных катализаторов, который характерен для перекисной теории Караша.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилбутиловый эфир для большинства опытов очищался стандартным способом, как это подробно описано в предыдущем сообщении [1]. Катализатор HCl в диоксане готовился также в условиях, описанных выше [4], и содержал по титрованию 25—27% HCl. Аскаридол использовался близкий к 100%-ному, и получался по известному в литературе способу [12] из отечественного хеноподиевого масла. Метод титрования смесей сульфидов, основанный на распаде α,β- и α,α'-изомеров в присутствии избытка спиртового раствора сулемы, также описан нами ранее [4]. В приведенных выше таблицах в последней графе вычислена в процентах доля молекул H_2S, присоединившихся в соответствии с правилом Марковникова (для краткости названная α-присоединением H_2S). Для этого на основании высказанных в вводной части соображений найденное титрованием содержание α,β-изомера в сульфидной смеси (% α, β) умножалось на выход сульфидной фракции $\frac{(\% \cdot \text{сульф. фр.})}{100}$:

$$\underset{(\text{в } \%)}{\alpha \text{ присоед. } H_2S} = \frac{\% \, \alpha, \beta \cdot \% \text{ сульф. фр.}}{100}.$$

Для большинства опытов применялась следующая методика работы. Навеска эфира помещалась в тарированную ампулу, снабженную пере-

тяжкой. При помощи насадки с отводной трубкой и капиллярной газоподводящей трубкой воздух из ампулы вытеснялся током сухого сероводорода из аппарата Киппа, после чего ампула нижним концом погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом для сжижения необходимого количества сероводорода. Во время опыта ток сероводорода и охлаждение регулировались таким образом, чтобы через склянку для счета пузырьков, помещенную на выходе, все время проходил слабый ток избыточного газа, что гарантировало систему от попадания кислорода и влаги из атмосферы. По достижении нужного привеса насадка заменялась резиновой трубкой с краном, ампула вновь охлаждалась жидким азотом (при закрытом кране), присоединялась к вакуум-насосу, эвакуировалась до 4—7 мм остаточного давления в течение 20—30 мин., после чего перетяжка перепаивалась при работающем насосе. В тех случаях, когда имелся в виду синтез преимущественно меркаптана и ампула содержала большой избыток сероводорода, она переносилась в замороженном виде в автоклав, куда для уравновешивания внутреннего давления подавался из баллона азот до давления 15—16 атм. По окончании реакции ампула переносилась из автоклава со всеми предосторожностями в дьюаровский сосуд с жидким азотом и вскрывалась в замороженном состоянии. Избыточный сероводород испарялся, продукты реакции разгонялись в вакууме.

Для синтеза, преимущественно сульфида, ампула помещалась в закрытую металлическую трубу и (в ряде опытов) нагревалась в водяном термостате необходимое количество часов. Разрывы ампул случались редко и, как правило, были связаны с плохой их запайкой. Хотя в этих опытах к концу реакции сероводород связывается практически нацело, ампулы из предосторожности вскрывались в замороженном состоянии. При разгонке продуктов реакции непрореагировавший виниловый эфир улавливался в охлажденной змеевиковой ловушке, после чего отбирались меркаптанная и сульфидная фракции. Сульфидная фракция титровалась 0,1 *N* NaOH после добавки избытка сулемы, как это описано ранее [4]. Если опыты проводились в присутствии катализаторов или иных добавок, то эти вещества предварительно растворялись в эфире или всыпались в ампулу.

В приведенных таблицах выходы продуктов реакции рассчитаны на вошедший в реакцию, а не на взятый эфир. Поэтому суммарный выход продуктов указывает не на глубину протекания реакции, а на баланс продуктов в данном опыте. Количество непрореагировавшего эфира указано отдельно. В опытах, где сероводород брался в количествах, менее 0,5 моля на моль эфира, приведен также «выход продуктов на взятый H_2S», что дает возможность судить о полноте связывания его в процессе реакции.

1. Присоединение сероводорода к винилбутиловому эфиру без специально внесенных катализаторов (в присутствии следов кислорода). Оптимальные условия синтеза β,β′-дибутоксидиэтилсульфида сводятся к проведению реакции в избытке эфира (1 мол. эфира на 0,4 мол. H_2S) и при нагревании; для синтеза β-бутоксиэтилмеркаптана требуется избыток H_2S (более 1 моля на 1 моль эфира) и проведение реакции на холоде. В табл. 1 приведены результаты опытов с навесками эфира в 20—30 г; для бо́льших навесок время реакции естественно удлиняется. Так, например, для синтеза сульфида из 100 г эфира необходимо проводить нагревание не 30, а 80—90 час.

П р и м е р. Опыт 47 (табл. 1). При разгонке получено не вошедшего в реакцию эфира 6,4 г и далее:

Фр. I, т. кип. 40— 43° (5 мм); n_D^{20} 1,4489; 1,7 г

Фр. II, т. кип. 43—130° (5 мм); одна—две капли

Фр. III, т. кип. 130—132° (5 мм); n_D^{20} 1,4559; 19,1 г

Таблица 1

Присоединение жидкого сероводорода к винилбутиловому эфиру без специально внесенных катализаторов

№ опыта	Взято		Условия опыта			Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %				Количество α, β-изомера в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
	эфира в г	H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	общая продолжительность в сутках	температура нагревания в °С	продолжительность нагревания в час.		меркаптана к в. б. э.	сульфида к в. б. э.	общий выход			
									к в. б. э.	к H_2S		
22	20	0,5	1	—	—	19,5	—	—	—	—	—	—
96	20,6	0,49	1,5	—	—	18,9	—	—	—	<10	—	—
90	20,5	0,47	5	—	—	9,0	37,0	55,0	92,0	76,5	5,5	~3
52	25	0,4	10	—	—	14,5	40,4	55,4	96,3	78	7,4	~4
91	20,3	0,48	13	—	—	7,2	27,7	62,7	90,4	80,0	2,5	~2
54	25	0,85	10	—	—	7,8	55,4	34,8	90,2	—	17,2	~6
47	25	0,4	5	60	30	6,4	6,8	87,7	94,5	97,0	1	~1
14	30	1,0	7	60	30	—	52,6	43,4	96,0	—	20,0	~9
46	25	1,2	4	60	30	1,1	56,1	36,8	92,9	—	18,5	~7

Таблица 2

Влияние антиоксидантов и условий очистки исходных веществ на реакцию между жидким сероводородом и винилбутиловым эфиром

№ опыта	Условия опыта					Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции в %				Количество α, β-изомера в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
	Количество H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	общая продолжительность в сутках	температура нагревания в °С	продолжительность нагревания в час.	способ очистки эфира и H_2S и внесенные добавки		меркаптана к в. б. э.	сульфида к в. б. э.	общий выход			
									к в. б. э.	к H_2S		
47	0,38	5	60	30	Стандартный	25,6	6,8	87,7	94,5	97,0	1	~ 1
38	0,31	3	75	17	H_2S предварительно разогнан на колонке Дэвиса [13]	37,3	11,3	78,3	89,4	86,7	1,5	~ 1
31	0,38	7	75	21	Эфир дважды перегнан в токе азота	50,6		90,1	90,1	62,1	1,5	~ 1,5
57	0,37	7	60	36	Эфир хранился 11 суток над гидрохиноном; в день опыта отогнан (на воздухе)	31,6	7,8	84,5	91,3	90,9	5	~ 4
53	0,42	7	60	30	В ампулу внесено 0,01 г гидрохинона	30,0	14,5	78,0	92,5	88,4	8,8	~ 6
49	0,39	4	60	30	В ампулу внесено 0,1 г гидрохинона	92,0	50,0	—	50,0	9,0	—	—
46	1,2	4	60	30	Стандартные условия	4,4	56,1	36,8	92,9	—	18,5	~ 7
56	1,2	7	60	36	Эфир, как в опыте 57	11,2	60,7	34,2	94,9	—	20,2	~ 7
48	1,2	6	60	30	В ампулу внесено 0,1 г гидрохинона	4,4	31,5	60,0	91,5	—	116*	(выше 60%)

* Так как сульфидная смесь в этом опыте состоит из трех изомерных сульфидов, то точное определение их соотношения при титровании невозможно. Это замечание относится и ко всем аналогичным случаям, приведенным в следующих таблицах.

Таблица 3

Влияние кислорода на присоединение H_2S к винилбутиловому эфиру (все опыты производились при комнатной температуре с навесками эфира 20—25 г)

№ опыта	Взято: H_2S в г-мол на г-мол эфира	Взято: кислорода в мл/вес. %	Продолжительность опыта в сутках	Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции в %: меркаптана к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: сульфида к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к H_2S	Количество α, β-изомера в сульф. фр. в %	Характер меркапт. фр.	α-Присоединение H_2S в %
96	0,49	—	1,6	94	—	—	—	<10	—	β	~ 1
90	0,47	—	5	45	37,0	55,0	92,0	76,5	5,5	β	~ 3
91	0,48	—	13	35	27,7	62,7	90,4	80,0	2,5	β	~ 1,5
80	1,4	37/0,26	13	4	30,6	63,3	93,9	—	138	α + β	~100
81	0,38	28/0,15	13	27	12,5	80,7	93,2	99,0	129	α + β	~100
82	1,3	6,5/0,05	13	22	40,4	33,1	73,2	—	59,7	β + α	~ 20
83	0,44	6/0,04	13	50	33,6	47,0	80,6	65,8	48,8	β + α	~ 20
105	0,43	1,1/0,01	1,6	48	39,3	47,0	86,3	69,1	3,1	β	~ 1,5
98	0,45	0,7/0,005	6	34	33,7	55,3	89,0	90,1	5,8	β	~ 3

Таблица 4

Тормозящее влияние продуктов окисления винилового эфира и некоторых перекисей на реакцию присоединения H_2S против правила Марковникова

№ опыта	H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °C	Условия опыта: продолжительность нагревания в °C	Условия опыта: способ очистки эфира, внесенные перекиси	Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции в %: меркаптана к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: сульфида к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к H_2S	Количество α, β-изомера в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
47	0,38	5	60	30	Стандартный	25,6	16,8	87,7	94,5	97	1	~ 1
91	0,48	13	—	—	Стандартный	35,4	27,7	62,7	90,4	80,0	2,5	~ 2
66	0,36	4	60	30	Эфир длительно хранился над поташом	44,4	35,9	52,8	88,7	94,4	3,2	~ 1,5
63	0,42	6	60	30	Эфир хранился над металлическим Na 36 дней	53,2	42,6	43,1	85,7	72,5	7,4	~ 3
62	0,42	5	60	30	Эфир хранился над металлическим Na 80 дней	48,0	45,8	30,2	76,0	79,0	12,0	~ 4
70	0,37	6	60	32	В ампулу внесено 0,02 г перекиси бензоила	68,5	27,1	70,4	97,5	52,5	62,2	> 50
60	0,36	12	—	—	В ампулу внесено 0,2 г перекиси бензоила	84	19,6	54,4	74,0	19,2	89,6	> 70
92	0,47	13	—	—	В ампулу внесено 0,2 мл H_2O_2 (27%)	9,5	32,1	21,8	53,9	90,0	190	~100
17	0,63	8	70	30	В ампулу внесено 0,2 мл H_2O	3	24,6	73,9	98,5	—	8	~ 6

Фракция I по точке кипения и коэффициенту преломления соответствует ранее синтезированному нами β-бутоксиэтилмеркаптану [4]. С сулемой она дает белые кристаллы меркурхлорида $C_4H_9OCH_2CH_2SHgCl$ с т. пл. 137,5—138° [4].

Фракция III содержит по анализу только ~1% α,β-дибутоксидиэтилсульфида, а ее точка кипения и коэффициент преломления соответствуют синтезированному нами ранее [4] β,β,-дибутоксидиэтилсульфиду $(C_4H_9OCH_2CH_2)_2S$. Таким образом, в условиях опыта как сероводород, так и β-бутоксиэтилмеркаптан присоединились к винилбутиловому эфиру против правила Марковникова.

2. Влияние антиоксидантов и условий очистки исходных веществ на реакцию между жидким сероводородом и винилбутиловым эфиром. В табл. 2 сопоставлены опыты, проведенные с целью выяснения природы катализатора, обуславливающего присоединение сероводорода к винилбутиловому эфиру против правила Марковникова. Для сравнения в таблицу внесены два стандартных опыта (46, 47), проведенных в обычных условиях очистки реагентов и без каких-либо добавок. Все опыты проводились на навесках в 25—30 г эфира.

Предварительная разгонка сероводорода (опыт 38) не меняет существенно характера реакции и ее скорости и, таким образом, катализатор присоединения не содержится в виде загрязнения в сероводороде. В этом опыте перегонка сероводорода производилась на колонке Дэвиса [13] с отбором фракции с т. кип. —60—59°. Собранный в охлажденной ловушке, перегнанный сероводород немедленно испарялся в ампулу с винилбутиловым эфиром, после чего опыт проводился в стандартных условиях. Опыт 31 показывает, что разгонка винилового эфира в токе азота, снижающая количество растворенного в нем кислорода, значительно (в 2 раза) замедляет реакцию. Длительная обработка эфира гидрохиноном и перегонка его в день опыта (опыт 57 и 56) почти не изменили характера реакции (разгонка проводилась не в токе азота, а на воздухе); при этом уничтожались перекисные соединения в самом эфире, а количество растворенного кислорода могло остаться тем же. Наконец, в опыте 53 внесение в реакционную среду 0,01 г гидрохинона (количество, недостаточное для подавления реакции) несколько увеличило долю молекул сероводорода, присоединившихся «нормально», не изменив существенно всего процесса. В опыте 49 с малой концентрацией сероводорода внесение 0,1 г гидрохинона практически остановило реакцию: за стандартное время прореагировало только 9% сероводорода.

В опыте 48 с высокой концентрацией сероводорода внесение 0,1 г гидрохинона привело к тому, что присоединение прошло главным образом в соответствии с правилом Марковникова. Меркаптанная фракция состояла из смеси α- (1,1 г) и β-бутоксиэтилмеркаптанов (7,4 г), а сульфидная фракция содержала все три возможных изомера. Титрование показало, что содержание в сульфидной фракции α,α′-дибутоксиэтилсульфида (V) (выделяющего в избытке раствора сулемы две молекулы HCl [4]) не ниже 16%, а общее количество молекул сероводорода, присоединившихся в соответствии с правилом Марковникова, не ниже 60%. Катализатор имеет характер растворенного газа и является кислородом, так как его действие парализуется антиоксидантом гидрохиноном.

3. Влияние кислорода на реакцию присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру. Кислород вносился из градуированной бюретки в охлажденную ампулу после эвакуирования ее непосредственно перед запайкой. Опыты 105 и 98 (табл. 3) в сопоставлении со стандартными 96, 90, 91 отчетливо показывают каталитическое ускорение реакции аномального присоединения сернистых остатков под влиянием малых добавок кислорода, а опыты 80—83 — тормозящее влияние больших количеств кислорода. В опытах 80—83 меркаптанная фракция состоит из смеси α- и β-бутоксиэтилмеркаптанов, а сульфидная — из смеси всех

Таблица 5

Присоединение H_2S к винилбутиловому эфиру при каталитическом действии концентрированного раствора HCl в диоксане (0,01 мл на 10 г эфира)

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °С	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптана к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: сульфида к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к H_2S	Количество α,β-изомера в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
26	155	0,42	2	—	—	49,5	15,2	70,7	85,9	80,2	9	~ 6
6	70	0,43	3	—	—	10,7	11,0	79,0	90,0	98,0	4,2	~ 4
28	100	0,43	11	—	—	15,0	0,9	94,4	95,3	93,2	3,4	~ 3
7*	70	0,99	5	—	—	—	19,6	46,5	95,2	—	18,1	> 8
3*	40	1,35	1	70	8	—	54,3	36,8	91,1	—	31,8	>11
16*	60	1,6	3	—	—	—	52,7	27,6	80,3	—	48	>13
10*	60	2,0	2	—	—	—	68,2	19,1	87,3	—	40,7	> 8
15*	60	2,5	4	—	—	—	72,6	19,7	92,2	—	47	> 9
37**	24,3	0,45	6	60	26	1,5	—	78,3	78,3	—	47,6	~30
25***	19,2	0,53	1	—	—	—	—	80,0	80,0	—	72,8	~50

* В опытах 7, 3, 16, 10, 15 меркаптанная фракция содержит примесь α-бутоксиэтилмеркаптана, поэтому α-присоединение H_2S в действительности несколько выше, чем вычисленное, исходя из титрования сульфидной части.

** В этом опыте в ампулу внесено 0,1 г гидрохинона. Помимо сульфида с содержанием всех трех изомеров получены и продукты их разложения [4]: дибутилацеталь 2,3 г и β,β-дибутоксидиэтилмеркапталь — 1,5 г.

*** В этом опыте использовался винилбутиловый эфир, который предварительно встряхивался в течение 27 час. в атмосфере сухого кислорода. Здесь также получены ацеталь 1,5 г и меркапталь 1,1 г, сульфидная фракция содержала все три изомера.

Таблица 6

Присоединение H_2S к винилбутиловому эфиру при каталитическом действии аскаридола

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Взято: катализатор в г	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °С	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптана к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: сульфида к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к в. б. э.	Выход продуктов реакции в %: общий выход к H_2S	Количество α, β-изомера в сульфид. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
77	60	1,55	0,65	6	—	—	4,2	63,4	33,1	94,5	—	7	~2
75	60	1,98	0,52	6	—	—	2,5	74,5	21,9	96,4	—	4	~1
74	60	2,03	0,60	6	—	—	2,2	69,0	24,1	93,1	—	1	~1
86	20	1,6	0,24	2	—	—	4	74,5	21,3	95,8	—	5	~1
101	20	2,13	0,3	2	—	—	1,2	77,0	13,8	90,8	—	1,5	~0,5
88	20	0,37	0,24	2	60	13,5	9,6	7,1	87,8	95,9	72,2	3,1	~2

трех изомерных дибутоксидиэтилсульфидов со значительным преобладанием продуктов «α»-присоединения. Выход меркаптанной фракции в этих опытах ниже, а сульфидной выше, чем в стандартных, что связано со значительно бо́льшей реакционноспособностью α-бутоксиэтилмеркаптана по сравнению с его изомером. При этом совершенно очевидно, что избыточное количество кислорода меняет направление реакции и увеличивает ее скорость.

4. Торможение реакции аномального присоединения сероводорода некоторыми перекисями. Из опытов 62, 63 (табл. 4) видно, что эфир, длительно сохранявшийся над металлическим натрием, дающий слабую перекисную реакцию, проявляет следующие особенности: значительно замедляется реакция образования сульфида, возрастает количество α,β-изомера в сульфидной фракции. Эфир, длительно сохранявшийся над поташом, практически не отличается от стандарта (опыт 66). Опыты 60, 70, 92 показывают, что перекись бензоила и перекись водорода существенно изменяют направление реакции: выход продуктов «нормального» присоединения резко возрастает, однако в отличие от кислорода перекись бензоила вызывает общее замедление реакции. Опыт 17, проводившийся в присутствии 0,2 мл воды, показал, что она не оказывает существенного влияния на процесс и эффект, вызываемый перекисью водорода не обуславливается наличием в ней воды.

5. Присоединение сероводорода к винилбутиловому эфиру под влиянием HCl в диоксане. Сопоставление данных табл. 5 с данными табл. 1 показывает, что внесение катализатора HCl в диоксане значительно ускоряет реакцию «аномального» присоединения, но незначительно увеличивает долю молекул сероводорода, присоединяющихся в соответствии с правилом Марковникова. Опыт 37 показывает, что катализатором здесь служит какое-то перекисное соединение, так как внесение гидрохинона даже при малой концентрации сероводорода приводит к высокому выходу α,β-дибутоксидиэтилсульфида. В опыте 25 торможение «аномальной» реакции проводилось при помощи перекисных соединений, полученных при встряхивании эфира в атмосфере кислорода в течение 27 час. Катализатор HCl в диоксане ускоряет реакцию присоединения H_2S к винилбутиловому эфиру, однако он особенно чувствителен к кислороду и другим примесям; поэтому результаты опытов не всегда воспроизводимы.

6. Присоединение сероводорода к винилбутиловому эфиру под влиянием аскаридола. Наиболее эффективным катализатором в реакции аномального присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру оказался аскаридол. Применив его в количестве 0,1—0,13 г на каждые 10 г эфира, мы значительно ускорили эту реакцию; данные опытов сведены в табл. 6.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза β-бутоксиэтилмеркаптана и β,β′-дибутоксидиэтилсульфида на основе винилбутилового эфира и сероводорода.

2. Показано, что катализаторами реакции присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру против правила Марковникова являются минимальные следы кислорода (не более 0,01 вес.%), аскаридол и перекись, содержащаяся в концентрированном растворе HCl в диоксане.

3. Свободнорадикальный характер реакции присоединения против правила Марковникова подтвержден тем фактом, что она тормозится в присутствии антиоксидантов.

4. Показано, что специфическими чертами аномальной реакции является ее ингибирование уже незначительными количествами кисло-

рода и такими перекисями, как перекись бензоила, перекись водорода и перекисные соединения, образующиеся при хранении виниловых эфиров.

5. Высказано предположение о том, что ингибирующее влияние кислорода и перекисей связано с обрывом цепей ввиду легко осуществляющейся вторичной реакции окисления ведущих цепь радикалов типа $RSCH_2\dot{C}HOR$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 2, 357.
2. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Усп. хим. **19**, 545 (1950).
3. M. S. Kharash, A. T. Read a. F. R. Mayo, Chem. Ind. **57**, 752 (1933).
4. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, № 4, 438; № 5, 560.
5. J. Urushibara a. M. Takebajashi, Bull. Chem. Soc. Jap., **12**, 138 (1937).
6. Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина, ДАН **80**, 373 (1951).
7. M. S. Kharash, W. Nudenberg a. J. Mantell, J. Org. Chem., **16**, 542 (1951).
8. W. Kern, Makromol. Chem. **1**, 199 (1948).
9. W. Smith, Ann. Rep. of the Progr. of Chem. **36**, 230, 232 (1940).
10. F. R. Rust, a. W. E. Vaugan, J. Org. Chem. **7**, 491 (1942).
11. H. Hoog, a. E. Eichwald, Rec. trav. chim. **58**, 485 (1939).
12. H. Böhme u. K. Emster, Arch. Pharm. 284/56, 971 (1951).
13. М. И. Розенгарт, Техника лабораторной разгонки и ректификации, Госхимтехиздат, 1951, стр. 51.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Э. С. ШАПИРО

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 8. ОБЩИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА β-АЛКОКСИЭТИЛМЕРКАПТАНОВ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что, действуя жидким сероводородом на винилбутиловый эфир в присутствии следов кислорода воздуха, можно осуществить присоединение сернистых остатков к этому эфиру главным образом против правила Марковникова, т. е. с образованием β-бутоксиэтилмеркаптана и сульфида (уравнения (1), (2)):

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + H_2S \rightarrow C_4H_9OCH_2CH_2SH \quad (1)$$

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_4H_9OCH_2CH_2SH \rightarrow (C_4H_9OCH_2CH_2)_2S \quad (2)$$

Эта реакция распространена нами на следующие простые виниловые эфиры: этиловый, пропиловый, изопропиловый, изобутиловый, изоамиловый, нормально октиловый и циклогексиловый. На основании полученных продуктов можно сделать ряд предварительных выводов о реакционной способности виниловых эфиров с различным строением радикала в группе RO.

Общий характер реакции для эфиров, у которых R — алкил с открытой цепью, тот же, что и для винилбутилового эфира. Так, меркаптанная фракция в большинстве опытов практически нацело состоит из β-алкоксиэтилмеркаптана. Сульфидные смеси содержат для разных эфиров изомерные β,β′- и α,β′-диалкоксидиэтилсульфиды в различных соотношениях и только в исключительных случаях в этих смесях содержатся α,α′-диалкоксидиэтилсульфиды. При этом, как и в случае винилбутилового эфира, с ростом начальной концентрации сероводорода увеличивается не только выход меркаптана, но и выход продуктов «нормального» присоединения. Поэтому можно считать, что продукты β-присоединения образуются по суммарной реакционной схеме, отраженной в уравнениях (3), (4)

$$CH_2 = CHOR + H_2S \xrightarrow{-O-O-} ROCH_2CH_2SH \quad (3)$$

$$CH_2 = CHOR + ROCH_2CH_2SH \xrightarrow{-O-O-} (ROCH_2CH_2)_2S \quad (4)$$

и имеющей механизм цепного свободнорадикального процесса; α, β-продукты образуются в соответствии с уравнением (5), отражающим ионное присоединение сероводорода к виниловому эфиру, и уравнением (6), отражающим свободнорадикальное присоединение образовавшегося α-алкоксиэтилмеркаптана:

$$CH_2 = CHOR + H_2S \xrightarrow[{[H^{\cdot}]}]{H_2S} CH_3CH\begin{matrix} SH \\ OR \end{matrix} \quad (5)$$

$$CH_2 = CHOR + CH_3CH\begin{matrix} SH \\ OR \end{matrix} \xrightarrow{-O-O-} CH_3CH\begin{matrix} OR \\ SCH_2CH_2OR \end{matrix} \quad (6)$$

Наконец, α, α-алкоксизамещенные сульфиды образуются согласно уравнениям (5), (7) по реакциям, имеющим ионный кислотнокатализированный характер:

$$CH_2=CHOR + CH_3CH\begin{matrix} SH \\ OR \end{matrix} \xrightarrow[{[H^+]}]{H_2S} \begin{matrix} CH_3-CH-OR \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ CH_3-CH-OR \end{matrix} \qquad (7)$$

Тогда соотношения между продуктами реакции в сравнимых условиях могут служить как бы мерой для большей или меньшей склонности того или иного эфира к реакции с сероводородом по свободнорадикальному (уравнение (3)) или ионному (уравнение (5)) типам.

Общая скорость реакции присоединения сероводорода к винилалкиловым эфирам сильно замедляется с ростом длины цепи. Однако виниловые эфиры с нормальными радикалами (винилэтиловый, пропиловый и октиловый) все же дают главным образом продукты присоединения против правила Марковникова. Разветвление радикала ведет к еще бо́льшему замедлению реакции, а также к значительному росту выхода продуктов «нормального» присоединения; повидимому, это зависит от бо́льшей склонности указанных эфиров к ионным реакциям (винилизопропиловый и особенно винилизобутиловый и винилизоамиловый эфиры). Характерно, что для этих последних еще более резко проявляется ранее замеченное на примере винилбутилового эфира [1] торможение свободнорадикального присоединения под влиянием продуктов окисления, накапливающихся при длительном хранении эфиров в соприкосновении с воздухом. Вместе с тем, даже для наиболее тщательно очищенных образцов винилизоамилового эфира не удалось добиться при комнатной температуре значительного ускорения этого процесса под влиянием аскаридола, который был достаточно эффективен в случае винилбутилового эфира [1]. Таким образом, виниловые эфиры с разветвленными радикалами лишь с большим трудом дают продукты присоединения против правила Марковникова.

Особенно своеобразно ведет себя в этой реакции винилциклогексиловый эфир (табл. 10). В присутствии следов кислорода реакция присоединения идет чрезвычайно медленно, а выход продуктов «нормального» присоединения в сульфидной смеси очень высок (60—90%). Внесение катализатора HCl в диоксане [1] резко ускоряет присоединение, но одновременно приводит к снижению выхода основных продуктов за счет вторичных процессов превращения (с образованием циклогексанола, ацеталя и меркапталя). Циклогексиловый эфир по своему поведению в этой реакции примыкает, таким образом, к эфирам с разветвленными радикалами.

Реакция между любым винилалкиловым эфиром и сероводородом при молярных соотношениях 1 : 2 приводит к синтезу с выходом в 55—80% соответствующего β-алкоксиэтилмеркаптана. Таким образом, нами разработан простой общий метод синтеза β-алкоксиэтилмеркаптанов на основе простых виниловых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные нами виниловые эфиры очищались обычным способом [2]. При очистке эфиров применялись все те предосторожности, на необходимость которых указано в предыдущем сообщении [1], после чего они давали практически отрицательную перекисную пробу с ферроцианидом [3]. Эфиры имели физические константы, приведенные в более ранних работах лаборатории [2, 4, 5].

Описание методики присоединения сероводорода дано в предыдущем сообщении [1]. Продукты реакции состояли из β-алкоксиэтилмеркапта-

нов и смесей изомерных диалкоксидиэтилсульфидов. При первой разгонке продукта реакции в узком температурном интервале выкипала меркаптанная фракция и легко отделялась, вследствие большой разницы в температуре кипения, от сульфидной фракции. Смесь сульфидов анализировалась на содержание α,β- и α,α′-изомеров методом, основанным на их распаде в присутствии избытка сулемы (как это подробно описано нами ранее [6]).

По данным титрования вычислялось количество «нормально» присоединившихся молекул сероводорода в процентах, обозначенное в табл. 4—10 как процент «α-присоединения H_2S». При этом мы основывались, как и в предыдущем сообщении [1], на том факте, что в условиях опыта меркаптаны присоединяются к виниловым эфирам, за редким исключением, только против правила Марковникова [7], поэтому продукты «α-присоединения» возникают за счет «нормальной» реакции сероводорода.

Из сульфидных смесей индивидуальные β, β′-диалкоксидиэтилсульфиды выделялись методом осаждения α,β-изомеров эквимолярным количеством сулемы (см. пример очистки β, β′-дипропоксидиэтилсульфида). Меркаптаны идентифицировались по меркурхлоридам, а сульфиды — по комплексным солям с сулемой. Физические свой-

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Анализ найдено C	найдено H	найдено S	вычислено C	вычислено H	вычислено S
1	$C_2H_5OCH_2CH_2SH$	126—128(760)	1,4456	0,9412	30,06	30,00	—	—	—	—	—	—
2	н. $C_3H_7OCH_2CH_2SH$	64(40)	1,4478	0,9227	34,87	34,62	50,16; 49,89	10,07; 10,23	26,43; 26,70	49,95	10,06	26,67
3	изо-$C_3H_7OCH_2CH_2SH$	56,1—56,4(44)	1,4424	0,9136	34,84	34,62	50,19; 50,17	10,22; 10,10	26,40; 26,44	49,95	10,06	26,67
4	н. $C_4H_9OCH_2CH_2SH$	48(6)	1,4488	0,9111	39,50	39,24	—	—	—	—	—	—
5	изо-$C_4H_9OCH_2CH_2SH$	45,2—45,5(9)	1,4444	0,9038	39,48	39,24	53,88; 53,78	10,59; 10,58	23,58; 23,54	53,68	10,51	23,89
6	изо-$C_5H_{11}OCH_2CH_2SH$	53,9—54,5(6)	1,4489	0,9028	44,01	43,86	57,07; 57,30	11,11; 11,06	21,56; 21,74	56,70	10,88	21,66
7	н. $C_8H_{17}OCH_2CH_2SH$	103(4,5)	1,4556	0,8906	58,05	57,71	63,41; 63,10	11,79; 11,87	16,85; 16,85	63,10	11,65	16,83
8	$C_6H_{11}OCH_2CH_2SH$ (циклогексил)	73—73,5(4,5)	1,4864	0,9938	46,33	46,28	60,06; 59,98	10,12; 10,11	20,15; 20,12	59,95	10,06	20,01

Примечание. В литературе приводятся: для меркаптана 1 — т. кип. 125,5—128°, d_{20}^{20} 0,9479 [8]; для меркаптана 2 — т. кип. 48—50° при 17 мм [9] и для меркаптана 4 — т. кип. 167° [9]. Остальные меркаптаны в литературе не описаны.

ства и анализы синтезированных веществ сведены в табл. 1—3. Для полноты в эти таблицы также включены β-бутоксипроизводные, подробно описанные в предыдущих сообщениях [1, 6].

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Анализ найдено C	Анализ найдено H	Анализ вычислено C	Анализ вычислено H
1	$C_2H_5OCH_2CH_2SHgCl$	154,5—155,5	—	—	—	—
2	н.$C_3H_7OCH_2CH_2SHgCl$	137—137,5	17,06; 17,04	3,23; 3,27	16,90	3,12
3	изо-$C_3H_7OCH_2CH_2SHgCl$	153,5	16,83; 16,63	3,28; 3,33	16,90	3,12
4	н. $C_4H_9OCH_2CH_2SHgCl$	137,5—138	—	—	—	—
5	изо-$C_4H_9OCH_2CH_2SHgCl$	144—144,5	—	—	—	—
6	изо-$C_5H_{11}OCH_2CH_2SHgCl$	126	—	—	—	—
7	н. $C_8H_{17}OCH_2CH_2SHgCl$	126	28,28; 28,28	4,81; 5,01	28,24	4,98
8	$C_6H_{11}OCH_2CH_2SHgCl$ (циклогексил)	150,5	24,58; 24,30	2,34; 2,49	24,68	2,33

Из приведенных в табл. 2 солей меркаптанов вещества за № 1, 4, 5 и 6 не анализировались, так как их точки плавления совпадают с опубликованными нами ранее и не дают депрессии в смешанной пробе с меркаптидмеркурхлоридами, ранее синтезированными нами другим путем [6, 10]. Меркурхлориды № 2, 3, 7 и 8 в литературе не описаны.

В табл. 3 приводятся свойства синтезированных β, β′-диалкоксидиэтилсульфидов; из них сульфиды № 1, 4, 5 и 6 были получены нами ранее, и константы, приводимые здесь, совпадают с ранее опубликованными [6, 8, 10]*. Известные из литературы [11] константы сульфидов № 2 и 3 несколько отличаются от наших, так как автор имел, повидимому, в руках загрязненные продукты. Комплексные соли сульфидов № 1, 2, 3, 5 имеют состав $(ROCH_2CH_2)_2S \cdot HgCl_2$; они не анализировались, так как их точки плавления совпадают с опубликованными нами ранее [6, 10] и известными из литературы [8, 11]. Комплексная соль сульфида № 8 имеет состав $(C_6H_{11}OCH_2CH_2)_2S \cdot 2HgCl_2$.

Найдено %: C 22,97; 23,09; H 4,03; 3,77; Cl 17,17; 17,27
$C_{16}H_{30}O_2S \cdot 2HgCl_2$. Вычислено %: C 23,16; H 3,65; Cl 17,09

Опыты по присоединению сероводорода к отдельным эфирам суммированы в табл. 4—10. Не отмеченные специально опыты проводились без внесения катализатора, т. е., как это доказано нами ранее [1], при каталитическом действии следов кислорода воздуха. Если применялись катализаторы HCl в диоксане [6] или аскаридол [1], то они во всех случаях предварительно растворялись в навеске эфира. Во всех таблицах выходы продуктов рассчитаны на вошедший в реакцию, а не на взятый эфир. По-

* Пользуемся случаем, чтобы исправить досадные опечатки, допущенные в предыдущих сообщениях [6], где была ошибочно указана для сульфида № 1 т. кип. 83,3—84,4° (3,5 мм), 83,8—84,4° (13,4 мм). вместо 83,8—84,4° (3,5 мм).

этому во всех таблицах отдельно указано количество непрореагировавшего, возвращенного винилового эфира. Так как очистка и разделение продуктов реакции во всех случаях проводились аналогичным путем, то более подробно описаны опыты по присоединению сероводорода только к двум винилалкиловым эфирам (винилэтиловому и винилпропиловому).

I. Присоединение сероводорода к винилэтиловому эфиру

Результаты опытов присоединения сероводорода к винилэтиловому эфиру сведены в табл. 4. Все опыты были проведены при комнатной температуре. В опыте № 1 разгонка продуктов реакции проводилась при атмосферном давлении, что вызвало частичное разложение α, β-диэтоксидиэтилсульфида. Во всех остальных опытах перегонка велась в вакууме.

Опыт № 3. 15,0 г винилэтилового эфира помещались в ампулу с перетяжкой и в ней было сконденсировано (как описано ранее [1]) 9,7 г H_2S, т. е. 1,4 моля на 1 моль эфира. Замороженная жидким азотом ампула эвакуирована до остаточного давления 4—5 мм (30 мин.) и отпаяна в вакууме. После стояния в течение 10 дней при комнатной температуре ампула заморожена жидким азотом и вскры-

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Анализ найдено C	Анализ найдено H	Анализ найдено S	Анализ вычислено C	Анализ вычислено H	Анализ вычислено S	Т. пл. комплексной соли с сулемой в С°
1	$(C_2H_5OCH_2CH_2)_2S$	83,8—84,4(3,5)	1,4560	0,9550	50,70	50,40	—	—	—	—	—	—	93—93,5
2	(н. $C_3H_7OCH_2CH_2)_2S$	105,8(4)	1,4553	0,9394	59,69	59,75	—	—	15,79; 15,65	—	—	15,54	69—70
3	(изо-$C_3H_7OCH_2CH_2)_2S$	99—99,5(6,0)	1,4493	0,9258	59,85	59,75	58,45; 58,38	10,79; 10,82	15,50; 15,22	58,20	10,75	15,54	91—91,5
4	(н. $C_4H_9OCH_2CH_2)_2S$	130—131(4,9)	1,4560	0,9224	69,00	68,88	—	—	—	—	—	—	Жидкость
5	(изо-$C_4H_9OCH_2CH_2)_2S$	125—126(5)	1,4506	0,9130	69,13	68,88	—	—	—	—	—	—	47
6	(изо-$C_5H_{11}OCH_2CH_2)_2S$	144—145(4)	1,4550	0,9089	78,49	78,1	—	—	—	—	—	—	Жидкость
7	(н. $C_8H_{17}OCH_2CH_2)_2S$	195—198(3—3,5)	1,4610	0,8952	106,25	105,82	69,53; 69,37	12,32; 12,56	9,45; 9,24	69,30	12,22	9,25	Жидкость
8	$(C_6H_{11}OCH_2CH_2)_2S$ (циклогексил)	182—184(5)	1,4982	1,0112	83,06	82,94	66,96; 66,78	10,80; 10,51	11,21; 11,19	67,08	10,55	11,20	118

Таблица 4

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Продолжительность опыта в сутках	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптан	Выход продуктов реакции в %: сульфид	Выход продуктов реакции в %: общий выход	Количество α, β-сульфида в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
1	20	1,4	60	1,1	57,4	23,9	81,3	~1	<1
2	25	0,4	10	14,0	38,3	35,4	73,7	1,3	~0,5
3	15	1,4	10	—	58,9	27,5	86,4	7,7	~2

та; непрореагировавший сероводород испарен. Привес реакционной массы за счет связавшегося (и частично растворенного) сероводорода составил 5,4 г. При перегонке в вакууме получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 56—58° (60 мм); 13 г; n_D^{20} 1,4460

Фр. II, т. кип. 58—100° (60 мм); 0,5 г

Фр. III, т. кип. 91,5—92° (5 мм); 5,1 г; n_D^{20} 1,4556

Фракция I после повторной разгонки полностью перегналась при 126—128° (атмосферное давление) и представляла собой β-этоксиэтилмеркаптан, полученный с выходом в 58,9% (константы см. в табл. 1). Меркурхлорид этого меркаптана имеет т. пл. 154,5—155° и не дает депрессии температуры плавления с полученным нами ранее [6]. Фракция III при повторной разгонке имеет т. кип. 135—138° (50 мм); 83,8—84,4° (3,5 мм); 92,5—92,8° (6 мм); n_D^{20} 1,4555, т. е. константы, очень близкие к константам ранее синтезированного нами [6], а также описанного в литературе [8, 11] β, β'-диэтоксидиэтилсульфида. При титровании 0,1 N NaOH после добавки избытка сулемы [6] содержание изомерного α,β-диэтоксидиэтилсульфида в этой фракции определено в 7,7%. Выход сульфидной фракции 27,5%.

Таким образом, в условиях опыта винилэтиловый эфир гладко реагирует с сероводородом с образованием преимущественно продуктов присоединения против правила Марковникова.

II. Присоединение сероводорода к винилпропиловому эфиру

Результаты присоединения сероводорода к винилпропиловому эфиру сведены в табл. 5.

Опыт № 1. Условия проведения опыта помещены в табл. 5. При разгонке продуктов получены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—63° (37 мм); $n_D^{18,5}$ 1,4465; 42,0 г

Фр. II, т. кип. 58—139° (24 мм); $n_D^{18,5}$ 1,4480; 1,1 г

Фр. III, т. кип. 139—143° (24 мм); $n_D^{18,5}$ 1,4555; 19,6 г

Фракция I после повторной разгонки полностью перешла при 64—64,5° (40 мм) и представляла собой β-пропоксиэтилмеркаптан $C_3H_7OCH_2CH_2SH$, полученный с выходом в 60,8% (свойства и анализ см. в табл. 1). Меркурхлорид $C_3H_7OCH_2CH_2SHgCl$ (мелкие белые кристаллы) после перекристаллизации из кипящего этанола имел т. пл. 137—137,5° (см. табл. 2).

Таблица 5

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °C	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптан	Выход продуктов реакции в %: сульфид	Выход продуктов реакции в %: общий выход	Количество α, β-сульфида в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
1	49,5	1,2	65	—	—	—	60,8	33,1	93,9	14,1	5
2	15,0	2,9	97	—	—	—	80,0	16,1	96,1	19,2	3
3	15,0	2,6	5	70	18	0,2	70,5	18,1	88,6	47,4	14
4	15,0	0,5	5	70	18	3,1	29,2	56,1	85,3	11,7	6

Фракция III представляет смесь сульфидов $(C_3H_7OCH_2CH_2)_2S$ и $C_3H_7OCH_2CH_2SCH(OC_3H_7)CH_3$, так как дает с раствором сулемы в этаноле белый осадок и окрашивает при этом метилоранж в красный цвет [6]. Содержание α,β-изомера, полученное титрованием, 14,1%. Эта смесь имеет после повторной разгонки из колбы Фаворского : т. кип. 103—106° (4 мм); n_D^{20} 1, 4548; d_4^{20} 0,9326; найдено *MR* 60,01, вычислено *MR* 59,73.

Найдено %: C 58,07; 58,37; H 10,87; 10,91; S 15,36; 15,47;
$C_{10}H_{22}O_2S$. Вычислено %: C 58,20; H 10,75; S 15,54

Мы не делали попытки разогнать эту смесь, хотя ранее нами было уже показано [6], что разделение таких сульфидов перегонкой вполне возможно, если применить достаточно эффективную колонку.

Чистый β, β'-дипропоксидиэтилсульфид был получен осаждением всего α, β-изомера при помощи сулемы (см. [6]). Для этого к 12,2 г вышеуказанной смеси сульфидов добавлено 13 мл 20%-ного раствора $HgCl_2$ в этаноле (незначительный избыток к присутствующему α, β-изомеру и оставлено на 3 суток. Отфильтрованный осадок меркурхлорида после двукратной перекристаллизации из кипящего этанола имел т. пл. 137—137,5° и не давал депрессии с производным, полученным из меркаптана. Фильтрат втрое разбавлен серным эфиром, промыт сначала водой, затем щелочью, осадок HgO отфильтрован, эфирный слой вновь промыт водой и высушен над прокаленным сернокислым натрием.

После отгонки эфира получен чистый β,β'-дипропоксидиэтилсульфид с константами, приведенными в табл. 3; его комплексная соль с сулемой имеет т. пл. 69—70°. В литературе [11] для β,β'-дипропоксидиэтилсульфида, полученного действием цинковой пыли на β,β'-дихлордиэтилсульфид в пропиловом спирте, приведены: т. кип. 243—247° (761 мм); n_D^{20} 1,4573; d_4^{20} 0,9439 и температура плавления соли $(C_3H_7OCH_2CH_2)_2S \cdot HgCl_2$ — 71°.

Основными продуктами реакции между H_2S и винилпропиловым эфиром являются β-пропоксиэтилмеркаптан и β,β'-дипропоксидиэтилсульфид.

III. Присоединение сероводорода к винилизопропиловому эфиру

Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что в условиях опыта винилизопропиловый эфир дает также главным образом продукты присоединения против правила Марковникова. Однако количество присутствующего в сульфидной смеси α, β-изомера $_iC_3H_7OCH_2CH_2SCH(_iC_3H_7O)CH_3$ несколько выше, чем для винил-нормально-пропилового эфира.

Таблица 6

№ опыта	Взято		Условия опыта			Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %			Количество α, β-сульф. в сульфидной фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
	эфира в г	H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	общая продолжительность в сутках	температура нагревания в °C	продолжительность нагревания в час.		меркаптан	сульфид	общий выход		
1	28,2	1,1	68	—	—	—	58,5	35,0	93,5	28,5	~10
2	10,0	0,5	12	70	26	3,8	—	89,2	89,2	10,6	~ 9
3	20,5	2,0	12	70	26	—	70,2	19,1	89,3	22,6	~ 4

Таблица 7

№ опыта	Взято		Условия опыта			Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %			Количество α, β-сульф. в сульфидной фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
	эфира в г	H_2S в мол. на 1 мол эфира	общая продолжительность в сутках	температура нагревания в °C	продолжительность нагревания в час.		меркаптан	сульфид	общий выход		
1	15	2,3	8	70	27	—	54,2	25,0	79,2	70,1	>17
2	15	0,5	9	70	27	3,5	31,3	66,2	97,5	19,5	~13
3	20	1,0	12	70	58	—	34,3	51,7	86,0	45,5	>23
4	15	1,4	63	Комн.	—	—	36,7	51,1	87,8	29,5	>15
5	62	0,9	60	»	—	40,9	48,3	14,9	63,2	62,7	> 9
6	15	1,3	14	»	—	12,0	27,5	28,5	56,0	Не определялся	

IV. Присоединение сероводорода к винилизобутиловому эфиру

Результаты опытов сведены в табл. 7.

В опытах № 1, 3, 4, 5 меркаптанная фракция содержала примесь α-изобутоксиэтилмеркаптана $CH_3CH\langle^{OC_4H_{9i}}_{SH}$, так как после первой разгонки давала с сулемой желтоватый осадок [6, 12]. Это же относится к сульфидным фракциям, которые, очевидно, содержали смеси β, β'-, α, β- и α, α'-изомеров и титрование не дает поэтому возможности вычислить их истинный состав [6]. Ввиду содержания α-алкоксимеркаптана в меркаптанной смеси истинный процент молекул H_2S, присоединившихся в «α»-положение, несколько выше, чем приведенный в последнем столбце на основании данных титрования. Выход продуктов «нормального» присоединения для винилизобутилового эфира значительно выше, чем для других эфиров, особенно в опытах с высокой концентрацией сероводорода (опыты № 1, 3), а скорость реакций значительно ниже (см. опыт № 6). В опыте № 5 применялся эфир, хранившийся в течение 6 месяцев над металлическим натрием, который перед опытом был один раз перегнан и давал явственную перекисную реакцию. В этом опыте реакция присоединения сильно замедлена, а процент «α-присоединения» очень высок.

V. Присоединение сероводорода к винилизоамиловому эфиру

Винилизоамиловый эфир реагирует с сероводородом очень медленно (опыты № 1, 5, табл. 8). Во всех опытах меркаптанные фракции давали слегка желтоватые осадки с сулемой, что свидетельствует о примеси α-изоамилоксиэтилмеркаптана $CH_3CH\langle^{OC_5H_{11i}}_{SH}$ [6, 12], как и в случае с винилизобутиловым эфиром, поэтому истинная доля молекул сероводорода, присоединившихся в α-положение, несколько выше, чем вычисленная на основании данных титрования сульфидной фракции. Особенно высокое содержание продуктов «α-присоединения» дает эфир, длительно сохранявшийся над металлическим натрием (см. опыт № 2). В сульфиде из этого опыта содержалось не менее 32% α,α'-изомера, выделяющего, как это было показано ранее [12], две молекулы HCl при обработке сулемой. Меркаптанная фракция с т кип. 38—48° при 4 мм давала яично-желтый осадок с сулемой, т. е. состояла главным образом из меркаптана $CH_3—CH\langle^{OC_5H_{11i}}_{SH}$. Аскаридол (опыт № 7) не вызвал заметного ускорения реакции между сероводородом и винилизоамиловым эфиром при комнатной температуре.

VI. Присоединение сероводорода к винилоктиловому эфиру

Опыты, объединенные в табл. 9, показывают, что винилоктиловый эфир под влиянием следов кислорода присоединяет сероводород медленно, но практически нацело против правила Марковникова. При попытке ускорить реакцию внесением катализатора HCl в диоксане (опыты № 2, 3) был получен значительный выход продуктов «нормального» присоединения.

VII. Присоединение H_2S к винилциклогексиловому эфиру

Винилциклогексиловый эфир, как это видно из табл. 10, присоединяет сероводород еще более медленно, чем винилизоамиловый, и дает еще

Таблица 8

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °C	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптан	Выход продуктов реакции в %: сульфид	Выход продуктов реакции в %: общий выход	Количество α, β-сульф. в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
1	20,0	0,7	75	—	—	18,9	77,0	—	77,0	—	—
2	40,0	2,4	64	—	—	—	44,4	43,8	88,2	131,8	~100
3	14,7	1,3	6	70	27	8,1	58,4	21,1	79,5	64,2	> 13
4	20,0	1,3	30	70	116	3,8	61,3	28,6	89,9	37,2	> 11
5	18,4	0,6	45	70	170	13,5	—	78,0	78,0	10,6	~8
7	20,0	0,7	7	—	—	18,5	—	—	—	—	—

Таблица 9

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Взято: катализатора в мл	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °C	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптан	Выход продуктов реакции в %: сульфид	Выход продуктов реакции в %: общий выход	Количество α, β-сульф. в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
1	40,0	1,95	—	90	—	—	3,0	69,0	21,4	90,4	—	—
2	20,0	1,05	0,03	10	{ 60 40	48 40	2,1	35,8	60,4	96,2	50,0	30
3	15,0	0,5	0,02	18	{ 60 40	90 90	1,8	5,6	77,0	82,6	17,0	13

Таблица 10

№ опыта	Взято: эфира в г	Взято: H_2S в г-мол на 1 г-мол эфира	Взято: катализатора в мл	Условия опыта: общая продолжительность в сутках	Условия опыта: температура нагревания в °C	Условия опыта: продолжительность нагревания в час.	Вернулось эфира в г	Выход продуктов реакции в %: меркаптан	Выход продуктов реакции в %: сульфид	Выход продуктов реакции в %: общий выход	Количество α, β-сульф. в сульф. фр. в %	α-Присоединение H_2S в %
1	30,0	1,2	—	150	—	—	10,0	65,8	20,3	86,1	88,6	18
2	30,0	0,6	—	150	—	—	18,8	57,6	24,3	81,9	66,4	15
3	20,0	1,0	—	35	60	245	0,8	16,5	48,0	64,5	91,7	44
4	29,5	1,0	0,01	27	60	283	—	8,3	52,3	60,6	90,4	~50
5	24,0	0,9	0,02	12	60	63	—	19,7	37,4	57,1	104,4	~40
6	20,0	0,4	0,02	13	60	63	—	—	71,8	71,8	21,6	~15

более высокий выход продуктов присоединения в соответствии с правилом Марковникова.

В опытах № 4—6 добавлен катализатор — 27% HCl в диоксане. В опытах № 3, 4 и 5, кроме показанных в таблицах меркаптана и сульфида, получены продукты разложения: циклогексанол, т. кип. 160—162° и разлагающийся при перегонке высококипящий остаток, по анализу близкий к меркапталю $CH_3CH(SCH_2CH_2OC_6H_{11})_2$.

ВЫВОДЫ

1. При реакции сероводорода с винилэтиловым, пропиловым, изопропиловым, изобутиловым, октиловым, изоамиловым и циклогексиловым эфирами в присутствии следов кислорода получены β-алкоксиэтилмеркаптаны и сульфидные смеси с различными соотношениями изомерных диалкоксидиэтилсульфидов. В реакционных смесях преобладают продукты присоединения против правила Марковникова, особенно для эфиров с нормальным строением радикала. Эфиры с разветвленными радикалами (изоамиловый) и циклическими (циклогексиловый) дают особенно высокий выход продуктов «нормального» присоединения.

2. На основе виниловых эфиров дан общий метод синтеза соответствующих β-алкоксиэтилмеркаптанов $ROCH_2CH_2SH$ с выходом в 55—80%.

3. Высказано предположение о том, что соотношения между продуктами присоединения в соответствии с правилом Марковникова и против него связаны с различной склонностью виниловых эфиров реагировать по ионному механизму.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 292.
2. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
3. M. S. Kharash a. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 55, 2468 (1933).
4. М. И. Батуев, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1947, № 2, 123.
5. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 3, 471.
6. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 4, 438; № 5, 560.
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 357.
8. L. E. Swallen a. C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 52, 651 (1930); Royan u. Lemme, Arch. Pharm. 263, 612 (1925).
9. L. I. Goldworthy, G. F. Harding, N. L. Norris, S. G. Plants a. B. Selton, J. Chem. Soc, 1948, 2177.
10. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 3, 478.
11. А. Е. Кретов, ЖРФХО 61, 2345 (1929).
12. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 3, 284.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АМИНОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕАКЦИЯ КЕТОНОВ С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ И АММИАКОМ

Недавно нами был описан новый метод синтеза аминоалкилфосфиновых кислот реакцией альдегидов с диалкилфосфитами и аммиаком [1]. Именно, мы нашли, что диалкилфосфиты при нагревании со спиртовым раствором аммиака и альдегидами образуют эфиры соответствующих аминофосфиновых кислот. Дальнейшее омыление эфиров приводит к получению свободных аминофосфиновых кислот:

$$RCHO + NH_3 + HPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{\displaystyle NH_2}{RCH}PO(OC_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{HCl, H_2O} \underset{\displaystyle NH_2}{RCH} - PO(OH)_2.$$

Простота осуществления синтеза сделала возможным получение ряда недоступных до последнего времени веществ. В предыдущем сообщении мы описали получение ряда жирноароматических аминофосфиновых кислот из ароматических альдегидов и диэтил- или дибутилфосфита, а также некоторые опыты, поставленные с целью выяснения механизма реакции. Мы показали, что в присутствии аммиака альдегиды реагируют на холоду с диалкилфосфитами с образованием эфиров оксиалкилфосфиновых кислот. Поскольку эта реакция катализируется также алкоксильными ионами [2], мы полагаем, что аммиак в нашей реакции играет роль катализатора-основания:

$$NH_3 + HPO(OR)_2 \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_4 + (RO)_2PO^-;$$

$$(RO)_2PO^- + RCHO \longrightarrow RCH\begin{matrix} O^- \\ PO(OR)_2 \end{matrix};$$

$$RCH\begin{matrix} O^- \\ PO(OR)_2 \end{matrix} + \overset{+}{N}H_4 \rightleftharpoons RCH(OH)PO(OR)_2 + NH_3.$$

При нагревании реакционной смеси протекает вторая стадия реакции — замещение оксигруппы в эфире оксиалкилфосфиновой кислоты на аминогруппу

$$NH_3 + R \cdot CH(OH)PO(OR)_2 \rightarrow RCH(NH_2)PO(OR)_2 + H_2O.$$

В дальнейшем представлялось весьма интересным распространить новую реакцию также и на кетоны.

В настоящей работе мы показали, что найденная нами реакция имеет место и в ряду кетонов. Диалкилфосфиты реагируют с аммиаком и кетонами очень легко по сравнению с альдегидами. Для завершения реакции необходимо более короткое нагревание, и в ряде случаев вместо нагревания в запаянных трубках можно проводить реакцию пропусканием аммиака в нагретую реакционную смесь. Конденсация кетонов с диалкилфосфитами и аммиаком дает возможность получать эфиры аминофосфиновых кислот изостроения

$$R_2CO + NH_3 + HPO(OC_2H_5)_2 = R_2C(NH_2)PO(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

и соответствующие им кислоты — вещества, до сих пор трудно доступные.

Реакция применима как к алифатическим или алициклическим кетонам, так и к жирноароматическим и чисто ароматическим кетонам. Легче всего реагируют алифатические кетоны. Ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и дипропилкетон реагируют с эквимолекулярным количеством диэтилфосфита и 10%-ным спиртовым раствором аммиака при нагревании в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Примерно те же результаты могут быть получены, если в нагреваемую с обратным холодильником смесь кетона и диалкилфосфита пропускать сухой газообразный аммиак в течение 5—6 час. Образуются эфиры аминоизопропил-(I), амино-вторично-бутил-(II), амино-вторично-амил-(III) и амино-вторично-гептилфосфиновой кислоты (IV) с выходом около 40%; они могут быть выделены из реакционной смеси либо в виде солей—пикратов или хлоргидратов, либо как таковые—перегонкой реакционной смеси в вакууме. Нагреванием с разбавленной (1 : 1) соляной кислотой в запаянной трубке до 110—120° достигается омыление эфирных групп, и образуются соответствующие свободные аминофосфиновые кислоты (V), (VI), (VII), (VIII):

(I) $(CH_3)(CH_3)C(NH_2)PO(OC_2H_5)_2$; (V) $(CH_3)(CH_3)C(\overset{+}{N}H_3)PO(OH)O^-$;

(II) $(C_2H_5)(CH_3)C(NH_2)PO(OC_2H_5)_2$; (VI) $(C_2H_5)(CH_3)C(\overset{+}{N}H_3)PO(OH)O^-$;

(III) $(CH_3)(C_3H_7)C(NH_2)PO(OC_2H_5)_2$; (VII) $(CH_3)(C_3H_7)C(\overset{+}{N}H_3)PO(OH)O^-$;

(IV) $(C_3H_7)(C_3H_7)C(NH_2)PO(OC_2H_5)_2$; (VIII) $(C_3H_7)(C_3H_7)C(\overset{+}{N}H_3)PO(OH)O^-$.

Алициклические и жирноароматические кетоны реагируют труднее. Так, циклогексанон в тех же условиях, но при нагревании в запаянной трубке в течение 7 час., образует соответствующий эфир аминоциклогексилфосфиновой кислоты, который был выделен в виде пикрата (IX); из последнего получена свободная аминофосфиновая кислота (X):

(IX) $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{PO(OC_2H_5)_2}_{\overset{+}{N}H_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O^-}$;

(X) $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{PO(OH)O^-}_{\overset{+}{N}H_3}$.

Реакция с ацетофеноном также требует более продолжительного нагревания и приводит к эфиру α-амино-α-фенилэтилфосфиновой кислоты с выходом в 20—25%; мы его также выделили в виде пикрата (XI) и омылением последнего получили свободную аминофосфиновую кислоту (XII):

(XI) $C_6H_5(CH_3)C(PO(OC_2H_5)_2)\overset{+}{N}H_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O^-$; (XII) $C_6H_5(CH_3)C(PO(OH)O^-)\overset{+}{N}H_3$

Труднее всего вступает в реакцию бензофенон. После переработки реакционной смеси мы получили хлоргидрат эфира α-аминодифенилметилфосфиновой кислоты (XIII) с выходом лишь в 13%. Свободная α-аминодифенилметилфосфиновая кислота (XIV) получается нагреванием хлоргидрата с соляной кислотой:

(XIII) $(C_6H_5)_2C(PO(OC_2H_5)_2)NH_3Cl$; (XIV) $(C_6H_5)_2C(PO(OH)O^-)\overset{+}{N}H_3$

Все полученные нами свободные аминофосфиновые кислоты, являющиеся, естественно, внутренними солями, представляют собой бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, кристаллизующиеся из воды с одной или двумя молекулами кристаллизационной воды. Аминогруппа аминофосфиновых кислот может быть легко превращена в оксигруппу действием азотистой кислоты. Обычно мы определяли аминный азот в синтезированных нами соединениях, пользуясь методом Ван-Слайка.

Полученная нами α-амино-α-фенилэтилфосфиновая кислота (XII) была переведена действием азотистой кислоты в водном растворе в α-окси-α-фенилэтилфосфиновую кислоту. Последняя была получена ранее Конантом [3] из бензальдегида и треххлористого фосфора; образующуюся сначала смесь оксикислоты и непредельной кислоты Конант переводил действием хлористого водорода в хлоркислоту, которая выделялась в чистом виде и затем осторожно гидролизовалась в оксикислоту. Мы повторили этот синтез и получили этим путем α-окси-α-фенилэтилфосфиновую кислоту. Сравнение обеих полученных нами разными путями оксикислот показало их тождественность:

$C_6H_5(CH_3)CO + PCl_3 \xrightarrow{CH_3COOH} C_6H_5(CH_3)C(OH)PO(OH)_2 + C_6H_5C(=CH_2)PO(OH)_2$

$\xrightarrow{HCl} C_6H_5(CH_3)C(Cl)PO(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5(CH_3)C(HO)PO(OH)_2$

$C_6H_5(CH_3)CO + HPO(OC_2H_5)_2 + NH_3 \rightarrow C_6H_5(CH_3)(NH_2)CHPO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5(CH_3)C(NH_2)PO(OH)_2 \xrightarrow{HNO_2} C_6H_5(CH_3)C(HO)PO(OH)_2$

Оксикислота, полученная из аминокислоты, плавилась при 149°, так же плавилась и кислота, полученная методом Конанта. Смешанная точка плавления обоих веществ депрессии не обнаружила. Анализы также подтвердили тождественность обоих веществ. Получение из аминокислоты оксикислоты определенного строения подтверждает ее строение, равно как и общую схему нашей реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты. 1. 15 г ацетона, 35 г диэтилфосфористой кислоты и 75 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем от реакционной смеси отгонялся избыток спирта и аммиака, а остаток перегонялся в вакууме. После двукратной разгонки получены две фракции:

Фр. I, т. кип. 45—46° (3 мм); n_D^{20} 1,4062; d_4^{20} 1,0676; 3,1 г

Фр. II, т. кип. 65—66° (3 мм); n_D^{20} 1,4327; d_4^{20} 1,0437; 24,3 г

Первая фракция оказалась загрязненной исходной диэтилфосфористой кислотой. Вторая фракция, светложелтая жидкость, является диэтиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислоты. Выход 47,5%. Найдено *MR* 48,5. Вычислено *MR* 48,8.

Найдено %: C 43,1; 43,0; H 9,7; 9,5; P 15,6; 15,9; N 7,5; 7,6
$C_7H_{18}NPO_3$. Вычислено %: C 43,1; H 9,2; P 15,9; N 7,2

2. 12 г ацетона и 28 г диэтилфосфористой кислоты были помещены в трехгорлую колбу с обратным хлодильником, термометром и трубкой для пропускания газа. В смесь пропускался сухой аммиак; при этом температура смеси поднялась до 48°. После снижения температуры реакционная смесь нагревалась в течение 3 час. на водяной бане при 50° и затем 2 часа на кипящей водяной бане. Реакционная смесь была разогнана в вакууме. После двух перегонок были выделены фракции.

Фр. I, т. кип. 62—67° (4 мм); n_D^{20} 1,4063; 2,8 г

Фр. II, т. кип. 66—67° (3 мм); n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 1,0432; 17,0 г

Выход 42,5%. Найдено *MR* 48,6. Вычислено *MR* 48,8.

Пикрат этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты. 3 г ацетона, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем реакционная смесь упаривалась в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до постоянного остатка. Остаток — желтая, сиропообразная жидкость — растворялся в 20 мл этилового эфира и к раствору прибавлялся эфирный раствор пикриновой кислоты. Пикрат перекристаллизовывался из абсолютного этилового спирта. Получено 8,7 г (40%) пикрата с т. пл. 175°.

Найдено %: C 36,9; 37,1; H 4,7; 4,9; N 13,5; 13,2; P 7,1; 7,2
$C_{13}H_{21}N_4PO_{10}$. Вычислено %: C 36,8; H 4,9; N 13,2; P 7,3

α-Аминоизопропилфосфиновая кислота. 1. 2 г пикрата этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты с т. пл. 175° и 40 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках при 120—125° в течение 3 час. Затем для удаления пикриновой кислоты содержимое трубок экстрагировалось эфиром до обесцвечивания водного слоя. Водный слой упаривался на кипящей водяной бане до исчезновения запаха HCl. Остаток в чашке—твердое вещество—перекристаллизовывался из воды. Получено бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 258°. Выход 0,6 г (91%). Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 23,4; 23,3; H 7,5; 7,5; N 9,1; 8,9; P 19,7; 19,8; H_2O 11,7
$C_3H_{10}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 22,9 H 7,6; N 8,9; P 19,7; H_2O 11,5

2. 3 г диэтилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты (65—66° при 3 мм; n_D^{20} 1,4327; d_4^{20} 1,0437) и 45 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной ампуле при температуре 120° в течение 3 час. Реакционная смесь упаривалась в чашке на кипящей водяной бане до постоянного остатка и исчезновения запаха HCl. Сухой остаток перекристаллизован из воды. Получено 1,95 г вещества с т. пл. 258°. Выход 90%.

Этиловый эфир α-амино-вторично-бутилфосфиновой кислоты. 14,4 г метилэтилкетона, 28 г диэтилфосфористой кислоты и 60 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем от реакционной смеси был отогнан избыток аммиака и спирта, а остаток был перегнан в вакууме. После двукратной разгонки были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 42—45° (3 мм); n_D^{20} 1,4069; 4,8 г
Фр. II, т. кип. 87—88° (5 мм); n_D^{20} 1,4397; d_4^{20} 1,0381; 15,1 г

Первая фракция оказалась загрязненной исходной диэтилфосфористой кислотой. Вторая фракция — светложелтая жидкость — является этиловым эфиром α-амино-вторично-бутилфосфиновой кислоты. Выход 36%. Найдено *MR* 53,1. Вычислено *MR* 53,4.

Найдено %:	N 6,2;	P 14,7; 14,8;	C 46,2; 46,2;	H 9,7; 9,7
$C_8H_{20}NPO_3$. Вычислено %:	N 6,7;	P 14,8;	C 45,9;	H 9,6

Пикрат этилового эфира α-амино-вторично-бутилфосфиновой кислоты. 3,6 г метилэтилкетона, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем реакционная смесь упаривалась в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до постоянного остатка. Остаток — желтая, сиропообразная жидкость — был растворен в 20 мл этилового эфира и к нему прибавлен эфирный раствор пикриновой кислоты до полноты осаждения пикрата. Выпавший пикрат отфильтровывался и перекристаллизовывался из абсолютного этилового спирта. Получено желтое кристаллическое вещество с т. пл. 166° в количестве 6,2 г (28%).

Найдено %:	N 3,3; 3,2;	P 7,1; 7,3
$C_{14}H_{23}N_4PO_{10}$. Вычислено %:	N 3,2;	P 7,1

α-Амино-вторично-бутилфосфиновая кислота. 1. 3 г этилового эфира α-амино-вторично-бутилфосфиновой кислоты и 40 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках при 120° в течение 3 час. Реакционная смесь упарена на кипящей водяной бане до постоянного остатка и исчезновения запаха HCl. Сухой остаток перекристаллизован из водно-спиртовой смеси. Получено 1,4 г бесцветного кристаллического вещества с температурой разложения 262°. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды. Выход 57%.

Найдено %:	P 18,1; 18,2;	N 8,3; 8,3;	H_2O 10,7
$C_4H_{12}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %:	P 18,1;	N 8,2	H_2O 10,5

2. 2 г пикрата этилового эфира α-амино-вторично-бутилфосфиновой кислоты (с т. пл. 166°) и 40 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках при температуре 120—130° в течение 3 час. Содержимое трубок экстрагировалось эфиром до обесцвечивания водного слоя. Водный слой упаривался на кипящей водяной бане до исчезновения запаха HCl. Остаток в чашке — твердое вещество — перекристаллизовывался

из воды. Бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 262°. Выход 0,45 г (65%).

Найдено %: P 18,2; 18,2; N 7,9; 7,9; H_2O 10,3
$C_4H_{12}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: P 18,1; N 8,2; H_2O 10,5

Этиловый эфир α-амино-вторично-амилфосфиновой кислоты. 4,3 г метилпропилкетона, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в течение 3 час. на кипящей водяной бане. Реакционная смесь разгонялась в вакууме. После двукратной перегонки выделены фракции.

Фр. I, т. кип. 36—40° (2 мм); n_D^{20} 1,4065; 6,1 г
Фр. II, т. кип. 82—83° (2 мм); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 1,0320; 16,4 г

Выход 32,3%.

Первая фракция является загрязненной диэтилфосфористой кислотой. Вторая фракция представляет собой подвижную, слегка желтоватую жидкость со слабым запахом. Найдено *MR* 57,0. Вычислено *MR* 58,0.

Найдено %: C 48,3; 48,2; H 10,2; 10,1; P 14,0; 13,9
$C_9H_{22}NPO_3$. Вычислено %: C 48,4; H 9,9; P 13,9

α-Амино-вторично-амилфосфиновая кислота. 3 г диэтилового эфира α-амино-вторично-амилфосфиновой кислоты и 60 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках при 120—130° в течение 3 час. Реакционная смесь упарена до постоянного остатка и исчезновения запаха HCl. Сухой остаток перекристаллизован из водно-спиртовой смеси. Получено бесцветное кристаллическое вещество с температурой разложения 262—263°. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды. Получено 1,4 г. Выход 56%.

Найдено %; C 32,4; 32,4; H 9,1; 9,2; P 16,8; 16,9; N 7,7; 7,6; H_2O 9,95
$C_6H_{14}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 32,4; H 8,7; P 16,8; N 7,6; H_2O 9,73

Диэтиловый эфир α-амино-вторично-гептилфосфиновой кислоты. В смесь 11,4 г бутирона (т. кип. 142—144°; n_D^{20} 1,4045) и 14 г диэтилфосфористой кислоты пропускался сухой аммиак в течение часа при комнатной температуре. При этом повышения температуры не наблюдалось. Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане при 50° в течение 3 час., а затем 2 часа на кипящей водяной бане. После охлаждения реакционная смесь частично закристаллизовывалась. Кристаллы отфильтрованы, промыты сухим эфиром. Выделено 3,8 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 95°. Вещество является аммониевой солью, так как при действии щелочи немедленно выделяет аммиак. Анализ соответствует аммониевой соли этилфосфористой кислоты.

Найдено %: C 19,3; 19,3; H 7,8; 7,9; P 24,8; 24,7
$C_2H_{10}NPO_3$. Вычислено %: C 18,9; H 7,8; P 24,4

Фильтрат после отделения кристаллов разогнан в вакууме. После двукратной разгонки выделена фракция с т. кип. 106—108° при 3 мм; n_D^{20} 1,4447; d_4^{20} 1,0034; 8,2 г (33%). Найдено *MR* 66,54. Вычислено *MR* 67,2.

Найдено %: C 52,5; 52,8; H 10,4; 10,5; P 12,4; 12,3; N 6,0; 6,1
$C_{11}H_{26}NPO_3$. Вычислено %: C 52,6; H 10,4; P 12,4; N 5,6

α-Амино-вторично-гептилфосфиновая кислота. 4 г этилового эфира, полученного в предыдущем опыте, и 60 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной трубке при 120° в течение 3 час. Реакционная смесь упарена на кипящей водяной бане до неизменяющегося остатка и исчезновения запаха HCl. Остаток — сиропообразная жидкость — в течение нескольких дней сушился в эксикаторе над пятиокисью фосфора, после чего закристаллизовался. Вещество перекристаллизовано из смеси абсолютного этилового спирта и этилацетата. Получено 2,1 г бесцветных кристаллов; т. пл. 192°.

Пикрат этилового эфира α-аминоциклогексилфосфиновой кислоты. 5,7 г циклогексанона, 8 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 7 час. Затем реакционную смесь упарили в чашке на кипящей водяной бане до постоянного остатка. Остаток — желтая сиропообразная жидкость — растворялся в 20 мл этилового эфира, и к раствору прибавлялся эфирный раствор пикриновой кислоты до полноты осаждения. Выпавший осадок перекристаллизован из абсолютного этилового спирта. Получено 5,6 г (19%) вещества с т. пл. 172°.

Найдено %: C 41,4; 41,5; H 5,7; 5,4; N 12,2; 12,3; P 6,8; 6,9
$C_{16}H_{25}N_4O_{10}P$. Вычислено %: C 41,4; H 5,4; N 12,1; P 6,7

α-Аминоциклогексилфосфиновая кислота. 1 г пикрата этилового эфира α-аминоциклогексилфосфиновой кислоты и 20 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной трубке при 120—130° в течение 3 час. Затем содержимое трубки экстрагировалось эфиром до обесцвечивания водного слоя. Водный слой упаривался на водяной бане до исчезновения запаха HCl. Остаток в чашке — твердое вещество — перекристаллизован из воды. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 238°. Выход 0,35 г (91%). Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 36,8; 36,5; H 7,8; 7,9; N 6,9; 7,0; P 15,6; 15,4; H_2O 9,16
$C_6H_{14}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 36,5; H 8,1; N 7,1; P 15,7; H_2O 9,15

После сушки при 150° вещество было еще раз проанализировано.

Найдено %: C 40,1; 40,2; H 7,7; 7,6
$C_6H_{14}NPO_3$. Вычислено %: C 40,2 H 7,8

Пикрат этилового эфира α-амино-α-фенилэтилфосфиновой кислоты. 12 г ацетофенона, 14 г диэтилфосфористой кислоты и 25 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 7 час. Затем в вакууме отгоняли избыток спирта и аммиака. Остаток растворялся в сухом эфире (20—30 мл), и к нему прибавлялся эфирный раствор пикриновой кислоты. Выпавший пикрат перекристаллизовывался из абсолютного этилового спирта. Получено 16,2 г пикрата (33%) с т. пл. 174—175°.

Найдено %: N 11,4; 11,2; P 6,1; 6,4
$C_{18}H_{23}N_4PO_{10}$. Вычислено %: N 11,5 P 6,4

α-Амино-α-фенилэтилфосфиновая кислота. 7 г пикрата этилового эфира α-аминофенилэтилфосфиновой кислоты и 140 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках 3 часа до 130—135°; затем содержимое трубок экстрагировалось эфиром до обесцвечивания водного слоя; водный слой упаривался на кипящей водяной бане до полного исчезновения запаха HCl. Твердый остаток перекристаллизован из воды. (Вещество растворено примерно в 700 мл воды при длительном кипячении; затем раствор упарен до $^1/_{10}$ первоначального объема.) Получено

кристаллическое вещество слабо желтого оттенка с т. пл. 235° в количестве 2,65 г (81%). Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: P 14,6; 14,4; N 6,4; 6,5; H_2O 8,3
$C_8H_{12}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: P 14,2; N 6,4; H_2O 8,2

Реакция α-амино-α-фенилэтилфосфиновой кислоты с азотистой кислотой. 2 г α-амино-α-фенилэтилфосфиновой кислоты растворялись в 500 мл воды, и через раствор, охлажденный ледяной водой, пропускались окислы азота. Через несколько минут после начала пропускания азота по всей массе жидкости началось выделение пузырьков газа. Окислы азота пропускались в течение 4 час. до полного прекращения выделения пузырьков газа. Под конец реакции раствор прогрели при 50° в течение 30 мин. Затем раствор упаривался в вакууме при температуре бани, не превышающей 40—50°. Остаток — густая сиропообразная жидкость — сушился в вакуумэксикаторе над хлористым кальцием и щелочью. После сушки вещество закристаллизовалось и было перекристаллизовано из смеси сухого эфира и хлороформа. После нескольких кристаллизаций вещество расплавилось при 149°. Смешанная точка плавления с α-окси-α-фенилэтилфосфиновой кислотой, полученной по Конанту [3] (т. пл. 150°), депрессии не дала.

Найдено %: C 47,8; 47,7; H 5,8; 5,5; P 15,7; 15,3
$C_8H_{11}PO_4$. Вычислено %: C 47,5; H 5,5; P 15,3

Хлоргидрат α-аминодифенилметилфосфиновой кислоты. 13,5 г бензофенона, 10 г диэтилфосфористой кислоты и 23 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 7 час. Затем содержимое трубок упаривалось на кипящей водяной бане до постоянного остатка. В остатке — два жидких слоя, легко твердеющих при стоянии, которые отделили и обрабатывали отдельно. Нижний слой оказался смесью аммониевых солей кислот фосфора и далее не исследовался. Верхний слой растворен в сухом эфире, и в раствор пропущен при охлаждении ледяной водой хлористый водород. Эфир и избыток хлористого водорода отгонялся при комнатной температуре в вакууме, причем отгоняющийся эфир периодически пополнялся новыми порциями эфира до первоначального объема. После удаления хлористого водорода из эфирного раствора выпали бесцветные кристаллы хлоргидрата, а не вступивший в реакцию бензофенон остался в эфире. Кристаллы отфильтровывались и промывались эфиром. Вещество перекристаллизовывалось из эфирно-спиртовой смеси. Получено 3,5 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 144°. Выход 13%.

Найдено %: N 4,4; 4,5; P 8,3; 8,0
$C_{17}H_{23}O_3NPCl$. Вычислено %: N 3,9; P 8,7

α-Аминодифенилметилфосфиновая кислота. 1,8 г хлоргидрата этилового эфира α-аминодифенилметилфосфиновой кислоты и 36 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках в течение 3 час. при 110—120°. Затем содержимое трубок упаривалось на кипящей водяной бане до полного исчезновения запаха HCl. Остаток после упарки перекристаллизован из водного этилового спирта. Получено бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 232° в количестве 1,2 г (90%). Вещество кристаллизуется с двумя молекулами воды.

Найдено %: N 4,9; 4,9; P 10,5; 10,3; H_2O 11,8
$C_{13}H_{14}PNO_3 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: N 4,7; P 10,4; H_2O 12,0

ВЫВОДЫ

1. Показано, что найденная нами ранее реакция конденсации диалкилфосфитов с альдегидами и аммиаком распространяется также и на кетоны. Рекация применима как к алифатическим или алициклическим кетонам, так и к жирноароматическим и чисто ароматическим кетонам. Реакция диалкилфосфитов с аммиаком и кетонами приводит к образованию эфиров α-аминофосфиновых кислот изостроения.

2. Разработан простой метод получения аминофосфиновых кислот, исходя из кетонов диалкилфосфита и аммиака с последующим омылением образующихся эфиров.

3. Синтезированы и охарактеризованы α-аминоизопропилфосфиновая кислота, α-амино-вторично-бутилфосфиновая кислота, α-амино-вторично-амилфосфиновая кислота, α-амино-вторично-гептилфосфиновая кислота, α-аминоциклогексилфосфиновая кислота, α-амино-α-фенилэтилфосфиновая кислота, α-аминодифенилметилфосфиновая кислота, а также их эфиры, хлоргидраты и пикраты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 868.
2. В. С. Абрамов, ЖОХ 22, 647 (1952)
3. J. B. Conant, B. B. Coyne, J. Am. Chem. Soc. 44, 2530 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА, А. М. ХОМУТОВ

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 4. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА β-АМИНОЭТАНОЛА С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих сообщениях [1, 2, 3] отмечалось, что виниловый эфир β-аминоэтанола $CH_2=CHOCH_2CH_2NH_2$ по химическим свойствам отличается от винилалкиловых эфиров; он проявляет значительно меньшую склонность к реакциям, протекающим по ионному механизму. Такое поведение винилового эфира β-аминоэтанола объясняется сочетанием в его молекуле кратной связи и двух центров, способных образовывать ониевые соединения (O и N), а также возможностью образования водородной связи [3].

Для расширения представлений о свойствах винилового эфира β-аминоэтанола в настоящей работе изучалось поведение его в реакциях полимеризации и сополимеризации, протекающих по свободнорадикальному механизму. Исследования в этом направлении известны для винилалкиловых эфиров [4—6]. Для виниловых эфиров, содержащих функциональные группы («NH_2» или «OH»), они совершенно отсутствуют.

Опыты по полимеризации винилового эфира β-аминоэтанола показали, что перекись бензоила, так же как и в случае винилалкиловых эфиров [4,5], не вызывает полимеризации указанного винилового эфитр. Поэтому для совместной полимеризации с виниловым эфиром β-аминоэтанола был выбран такой компонент, который заведомо реагировал по свободнорадикальному механизму под влиянием перекиси бензоила и мог вовлекать в процесс двойную связь винилового эфира. В результате проведенного исследования осуществлен процесс сополимеризации винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты (табл. 1 и 2). Полученные сополимеры содержат различное количество винилового эфира β-аминоэтанола, которое возрастает с увеличением концентрации его в исходной смеси.

Таблица 1

№ опыта	Соотношение винилового эфира и метилметакрилата в молях	Выход продуктов реакции		Доля участия метилметакрилата в сополимеризации в %
		сополимера в % от общего количества	продукта присоединения в % от теорет.	
1	0 : 1	94	—	94,0
2	1 : 19	6	74,5	6,3
3	1 : 3	24	50,5	29,9
4	1 : 1	34	44,1	57,0
5	3 : 1	18	50,0	50,5
6	19 : 1	4	55,5	54,5
7	1 : 0	Не полимеризуется	—	—

Механизм процесса сополимеризации на основании высказанных ранее соображений [4] может быть представлен таким образом, что перекись бензоила инициирует молекулу метилового эфира метакриловой кислоты с образованием активного радикала, который уже вовлекает в цепную реакцию двойную связь винилового эфира β-аминоэтанола. Подтверждением этого может служить отсутствие полимеризации у чистого винилового эфира β-аминоэтанола под влиянием перекиси бензоила в данных условиях, в то время как метиловый эфир метакриловой кислоты,

Таблица 2

№ опыта	Соотношение винилового эфира и метилметакрилата в молях	Содержание азота в сополимере в %	Молярное содержание винилового эфира в сополимере в %	Соотношение винилового эфира и метилметакрилата в сополимере в мол.	Относительная вязкость $\eta_{отн.}$	Характеристика полимера и сополимера
1	0 : 1	—	—	0 : 1	3,61	Бесцветный, твердый, хрупкий, растворимый в ацетоне
2	1 : 19	0,25	1,8	1 : 55	1,297	То же
3	1 : 3	0,5 0,6	3,9	1 : 24,5	2,54	То же
4	1 : 1	1,77 1,73	12,4	1 : 7,0	—	Бесцветный, твердый, не растворимый в обычных растворителях; не плавится
5	3 : 1	4,30 4,11	29,0	1 : 2,5	—	Желтый, твердый, не растворимый в обычных растворителях
6	19 : 1	5,07 5,33	35,7	1 : 2,0	—	То же

благодаря наличию сопряженных связей — C = C — C = O, отличается большой активностью в этих процессах.

Тем не менее, следует подчеркнуть, что в данном случае полимер метилового эфира метакриловой кислоты в продуктах реакции не обнаружен. Таким образом, показано, что процесс сополимеризации не сопровождается образованием полимера исходного активного компонента. Однако установлено, что взаимодействие винилового эфира β-аминоэтанола с метиловым эфиром метакриловой кислоты протекает не только с образованием сополимеров, но также с получением метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты по следующей схеме:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2NH_2 + CH_2 = C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2 = CHOCH_2CH_2NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3.$$

Установлено, что перекись бензоила не оказывает влияния на течение этой реакции. Метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты образуется с одинаковым выходом как в присутствии перекиси бензоила, так и в условиях одного лишь нагревания. Выход продукта

в данных условиях зависит от соотношения исходных компонентов; он возрастает с увеличением избытка метилового эфира метакриловой кислоты (табл. 3).

Исследование свойств метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты показало, что он не только не полимеризуется под влиянием перекиси бензоила, но и не вступает в сополимеризацию с метиловым эфиром метакриловой кислоты в данных условиях. Поэтому возможность вовлечения полученного продукта в цепную полимеризацию, повидимому, исключается.

Таким образом, образование сополимеров в начальной стадии можно представить следующей схемой:

$$nCH_2=C(CH_3)COOCH_3 + mCH_2=CHOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}- \right]_{n_1} - \left[\begin{matrix} -CH-CH_2- \\ | \\ OCH_2CH_2NH_2 \end{matrix} \right]_{m_1}$$

Затем происходит «сшивание» с образованием трехмерной структуры, в результате чего получаются неплавкие и нерастворимые сополимеры. В данном случе «сшивание» макромолекул может происходить вследствие участия в реакции функциональных групп [$-NH_2$, $-COOCH_3$ и $CH_2=C(CH_3)-$], что приводит к образованию связей типа $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$ или $-NH-CH_2-CH(CH_3)-$. Подтверждением этому служат: 1) факт получения метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты и 2) литературные данные по взаимодействию производных акриловой кислоты с аминами [7 — 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Исходные продукты. Виниловый эфир β-аминоэтанола очищался обработкой металлическим натрием с последующей перегонкой; т. кип. 115—117°; n_D^{20} 1,4390. Метиловый эфир метакриловой кислоты брался в реакцию со следующими константами: т. кип. 34,5° (55 мм); n_D^{20} 1,4150. Перекись бензоила очищалась двойным переосаждением метанолом из хлороформенного раствора. Содержание перекиси 99,1%.

Б. Методика эксперимента. Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах, которые нагревались в термостате при температуре 60—62°. В реакцию брались 5 г исходных продуктов в различном молярном соотношении и 0,01 г перекиси бензоила (0,2% от суммарного веса мономеров). Процесс протекал непрерывно в течение 100 час. В этих же условиях ставились два контрольных опыта по полимеризации под влиянием перекиси бензоила чистого метилового эфира метакриловой кислоты и чистого винилового эфира β-аминоэтанола. Обработка продуктов реакции определялась их свойствами.

I. Исследование сополимеризации винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира матакриловой кислоты

а) Сополимеризация при молярном соотношении винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты 1:19. По истечении 100 час. смесь 0,22 г винилового эфира β-аминоэтанола и 4,78 г метилового эфира метакриловой кислоты оставалась жидкой; 4,9 г ее перегонялись в вакууме. Были выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 18° (10 мм); n_D^{20} 1,4155;	3,9 г
Фр. II, вязкий остаток	1,0 г
	4,9 г

Фракция I представляла собой метиловый эфир метакриловой кислоты. Фракция II растворялась в ацетоне, из которого метанолом высаживался белый осадок. Последний отделялся от основного раствора и сушился в вакууме при 20°. Получено 0,3 г твердого бесцветного, хрупкого полимера. Для анализа он дважды переосаждался метанолом из ацетонового раствора.

Найдено %: C 59,89; 59,64; H 8,37; 8,18; N 0,25

Данные анализа отвечали сополимеру, содержащему следы азота.

Ацетонометанольный раствор перегонялся в вакууме; из него было выделено:

Фр. I, т. кип. 120—125° (20 мм); n_D^{17} 1,4499;	0,35 г
Фр. II, смола	0,05 г
	0,40 г

Фракция I представляла собой метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты. Подробное исследование этой фракции приведено в разделе «ж».

б) Сополимеризация при молярном соотношении винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты 19 : 1. Реакционная масса в течение всего процесса полимеризации оставалась жидкой. Обработка ее проводилась аналогично предыдущему опыту с тем исключением, что сополимер очищался не методом осаждения, а многократной промывкой ацетоном. В ацетоне, собранном после обработки сополимера, не было обнаружено полимера метилового эфира метакриловой кислоты.

в) Сополимеризация при молярном соотношении винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты 1 : 3. Через 30 час. после начала нагревания 1,12 г винилового эфира β-аминоэтанола и 3,88 г метилового эфира метакриловой кислоты наблюдалось возрастание их вязкости. К концу процесса продукт реакции сильно загустел, но все же оставался текучим. Он растворялся в ацетоне, из которого метанолом высаживался бесцветный, твердый, хрупкий полимер в количестве 1,2 г. Перед анализом полимер многократно промывался метанолом.

Найдено %: C 59,98%; 59,99; H 8,20; 8,22; N 0,5; 0,6

Данные анализа соответствовали сополимеру, содержащему 3,9 мол. % винилового эфира.

Из спиртоацетонового раствора перегонкой в вакууме выделено:

Фр. I, т. кип. 125—130° (25 мм); n_D^{20} 1,4491;	1,3 г
Фр. II, смола	0,1 г
	1,4 г

Исследование фракции I, представляющей собой метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты, описано в п. «ж».

г) Сополимеризация при молярном соотношении винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты 3 : 1. Изменение вязкости в процессе полимеризации протекало так же, как и в п. «в». Однако полученный продукт не растворялся в большинстве растворителей (ацетон, серный эфир, бензол, спирты, вода, диоксан, виниловые эфиры, хлороформ и т. д.) и поэтому очищался многократной промывкой ацетоном и серным эфиром. Из ацетоноэфирной смеси полимер метилового эфира метакриловой кислоты не был выделен.

д) Сополимеризация при молярном соотношении винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты 1 : 1. Полимеризация началась через 6 час. и за 43 часа достигла максимума. Продукт реакции имел вид желеобразного соединения, который обрабатывал-

ся так же, как в п. «г». Полимер метилового эфира метакриловой кислоты также не был получен.

е) Полимеризация чистого метилового эфира метакриловой кислоты. В условиях, описанных в разделе «Б», метиловый эфир метакриловой кислоты за 6 час. заполимеризовался до твердого состояния, но для получения сравнимых данных выдерживался в термостате 100 час. Продукт реакции растворялся в ацетоне, из которого метанолом высаживался бесцветный, твердый, хрупкий полимер.

Результаты всех опытов по сополимеризации сведены в табл. 1 и 2.

ж) Исследование продукта, образующегося наряду с сополимером. Продукт собирался из всех опытов по сополимеризации винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты и перегонялся в вакууме. По данным анализа он соответствовал следующему соединению:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2NHCH_2 - CH(CH_3)COOCH_3.$$

Продукт представлял собой бесцветную жидкость, растворимую в бензоле, эфире, ацетоне и метаноле, и имел т. кип. 97,5° (4 мм); n_D^{20} 1,4491; d_4^{20} 0,9998; вычислено для $C_9H_{17}O_3N$ *MR* 50,19; найдено *MR* 50,24; найдено (криоскопически в бензоле) *M* 182,0; 178,2; вычислено для $C_9H_{17}O_3N$ *M* 187,2.

Найдено %: C 57,75; 57,97; H 9,27; 9,19; N 7,51; 7,61
$C_9H_{17}O_3N$. Вычислено %: C 57,80; H 9,12; N 7,50

При гидрировании продукта в автоклаве над никелем Ренея при 50° был получен метиловый эфир β-(β-этоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты: т. кип. 82° (2 мм); n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 0,9668; *MR* 50,88; вычислено для $C_9H_{19}O_3N$ *MR* 50,54.

Найдено %; C 57,25; 56,99; H 10,24; 10,10; N 7,47; 7,45
$C_9H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 57,26; H 10,12; N 7,40

Доказательством строения продукта служили также:

1. Легкость и полнота гидролиза его 2%-ной серной кислотой, что указывало на присутствие винильной группы. Образующийся при этом ацетальдегид определялся количественно иодометрическим методом [11]. Найдено соединения 96,3; 96,9%.

2. Отрицательная реакция на $-C(=O)-NH-$ - группу, которая могла бы быть при протекании реакции с образованием следующего соединения

$$CH_2 = C(CH_3) - C(=O) - NHCH_2CH_2OCH = CH_2.$$

3. Анализируемое соединение не полимеризовалось под влиянием перекиси бензоила, что указывало на отсутствие кратной связи, способной к полимеризации по радикальному механизму в данных условиях.

4. Участие аминогруппы винилового эфира β-аминоэтанола в образовании анализируемого соединения подтверждалось тем, что виниловый эфир β-(диэтиламино)этанола $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCH = CH_2$ с метиловым эфиром метакриловой кислоты не давал подобного соединения.

II. Взаимодействие винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты при нагревании без перекиси бензоила

2,33 г винилового эфира β-аминоэтанола и 2,67 г метилового эфира метакриловой кислоты нагревались в термостате в условиях, описанных в разделе «Б». Продукт реакции перегонялся в вакууме; получены:

Фр. I, т. кип. 27—32° (29 мм); n_D^{20} 1,4256; 2,7 г
Фр. II, т. кип. 132,5° (24 мм); n_D^{20} 1,4493; 2,2 г
Фр. III, смола 0,05 г
4,95 г

Фракция I представляла собой смесь исходных продуктов. Фракция II отвечала продукту присоединения винилового эфира β-аминоэтанола к метиловому эфиру метакриловой кислоты

$$[CH_2 = CH - OCH_2CH_2NH - CH_2 - CH(CH_3)COOCH_3].$$

Аналогичным же образом были проведены опыты с молярным соотношением винилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты 1 : 19 и 19 : 1. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Соотношение винилового эфира β-аминоэтанола и метилметакрилата в молях	Выход продукта присоединения в % от теории
1	1 : 19	85,2
2	1 : 1	43,2
3	19 : 1	59,3

ВЫВОДЫ

1. Показано, что чистый виниловый эфир β-аминоэтанола не полимеризуется под влиянием перекиси бензоила в данных условиях.
2. Осуществлен процесс сополимеризации винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии перекиси бензоила.
3. Установлено, что, наряду с сополимеризацией, протекает образование нового продукта — метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)-аминоизомасляной кислоты.
4. Отмечено, что в процессе образования высокомолекулярных соединений участвуют не только кратные связи, но и другие функциональные группы исходных компонентов.
5. Наблюдалось отсутствие полимера метилового эфира метакриловой кислоты в продуктах реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 3, 328.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 1, 172.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 368.
4. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР 1952, стр. 225.
5. М. Ф. Шостаковский, Доклады VI конференции высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 42.
6. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 1048.
7. P. Bieber, C. r. 231, 291 (1950).
8. M. K. Binovic, Bull. Soc. chim. 16, 206 (1949).
9. D. R. Honton, J. org. Chem. 10, 277 (1945).
10. E. R. Blout, H. Mark, Monomers, 74 (1951).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. ЦИС- И ТРАНС-Δ^4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

После того как Дильс и Альдер в 1928 г. получили конденсацией малеинового ангидрида с дивинилом цис-Δ^4- циклогексен-1,2-дикарбоновую кислоту [1], стало ясно, что строение различных циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот и их производных, описанных ранее Байером [2], не соответствует приписанным им формулам. Это особенно относится к соединениям транс-ряда.

Только в 1948 г. Королев и Мур [3] впервые описали получение транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты при конденсации дивинила с фумаровой кислотой и ее хлорангидридом в кипящей уксусной кислоте. Вскоре после этого Альдер и Шумахер [4], изучая стереохимию диенового синтеза, также получили эту транс-кислоту и внесли полную ясность в строение различных циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, получавшихся Байером при восстановлении фталевой кислоты [2]. Совсем недавно транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота с выходом в 55% была получена при нагревании дивинила с фумаровой кислотой в водном растворе при 135° [5].

Разработав удобный метод синтеза циклических транс-1,2-дикарбоновых кислот путем конденсации диенов с транс-диенофилами [6], мы применили его для получения транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III) и ее производных, имея целью изучение стереохимических превращений в этом ряду.

При нагревании смеси 1 моля диметилового эфира фумаровой кислоты с 5—6 мол. дивинила в бензоле при 200—205° с выходом до 95%, считая на фумаровый эфир, получается диметиловый эфир транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I), который дает дибромид с т. пл. 85—86°, отличный от описанного Байером [2]. Транс-диэфир (I) при омылении легко дает известную транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновую кислоту (III) с т. пл. 171—172°, а при гидрировании образует предельный транс-диэфир (II), легко омыляющийся в известную транс-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (IV).

При нагревании транс-кислоты (III) с избытком хлористого ацетила легко получается описанный Альдером и Шумахер [4] транс-ангидрид (V) с т. пл. 186—187°, который при гидрировании в хлороформе с Pd-катализатором дает предельный транс-ангидрид (VI) с т. пл. 145—146°, легко получаемый также при действии хлористого ацетила на предельную транс-кислоту (IV). При кипячении транс-ангидрида (V) в растворе абсолютного метанола с количественным выходом получается транс-полуэфир (VII), дающий при гидрировании известный предельный транс-полуэфир (VIII) с т. пл. 96° [7].

Транс-кислоты (III) и (IV) легко могут быть получены также изомеризацией и омылением при помощи метилата натрия соответствующих

цис-диэфиров (IX) и (X), полученных нами действием диазометана на цис -Δ^4 -циклогексен-(и циклогексан)-1,2-дикарбоновые кислоты:

Транс-ангидриды (V) и (VI) при температуре 200° в течение 2 час. практически нацело изомеризуются в соответствующие цис-ангидриды (XI) и (XII).

Этот факт указывает на значительно меньшую устойчивость транс-ангидридов (V) и (VI) к нагреванию по сравнению с соответствующими транс-ангидридами, содержащими ангулярную метильную группу, которые при термической изомеризации дают равновесную смесь цис- и транс-изомеров с преобладанием последних [6].

Так же ведут себя при нагревании и соответствующие транс-кислоты (III) и (IV).

Однако хлорангидриды, получаемые из транс-полуэфиров (VII) и (VIII), вполне термически устойчивы. Так, хлорангидрид (XIII), полученный из транс-полуэфира (VII) действием хлористого оксалила с последующей перегонкой, после омыления дает с количественным выходом транс-кислоту (III), а с анилином образует нормальный транс-анилид (XIV). Подобным же образом хлорангидрид (XV), полученный из трансполуэфира

(VIII), с анилином дает чистый транс-анилид (XVI), а при омылении — чистую транс-кислоту (IV).

(VII) $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ (VIII)

(VII) $\xrightarrow{(COCl)_2}$ (XIII) $\xrightarrow{C_6H_5NH_2}$ (XIV), т. пл. 136°

(VIII) $\xrightarrow{(COCl)_2}$ (XV) $\xrightarrow{C_6H_5NH_2}$ (XVI), т. пл. 126°

Совершенно иначе ведут себя хлорангидриды полуэфиров цис-ряда. При действии хлористого оксалила на цис-полуэфир (XVII) с последующей перегонкой продукта в вакууме (температура бани 120—130°) получается смесь цис- и транс-хлорангидридов, из которой после омыления удается выделить путем кристаллизации с выходом до 50% чистую транс-кислоту (IV). При обработке этой смеси хлорангидридов анилином образуется кристаллический продукт, из которого путем кристаллизации был выделен чистый транс-анилид (XVI) с т. пл. 126°. Кроме этого анилида, выделен другой кристаллический продукт (т. пл. 100—102°), который оказался эвтектической смесью транс-анилида (XVI) и цис-фенилимида (XVIII) и не давал депрессии температуры плавления с искусственно полученной из них смесью.

(XVII) $\xrightarrow{(COCl)_2,\ 20^\circ}$ хлорангидрид $\xrightarrow{5\%\ NaOH}$ (XIX)

хлорангидрид $\xrightarrow{\text{перегонка}\ (120\text{-}130^\circ)}$ (XV); хлорангидрид $\xrightarrow{C_6H_5NH_2}$ (XVIII), т. пл. 132°

Подобным же образом перегнанный хлорангидрид, полученный из чистого цис-полуэфира (XX), после омыления дает смесь цис- и транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот (не разделяющихся путем кристаллизации), а при действии анилина удается выделить чистый транс-анилид (XIV) с т. пл. 136°. Кроме этого анилида, путем дробной кристаллизации выделено другое кристаллическое вещество с т. пл. 96—98°,

оказавшееся идентичным с эвтектической смесью, полученной из транс-анилида (XIV) и цис-фенилимида (XXI).

(XX) $C_6H_8(COOCH_3)(COOH)$ —$(COCl)_2$, 20°→ $C_6H_8(COOCH_3)(COCl)$ —5% NaOH→ (XXII) $C_6H_8(COOH)_2$

перегонка (120—130°) → (XIII) $C_6H_8(COOCH_3)\cdots COCl$

$C_6H_5NH_2$ → (XXI) $C_6H_8(CO)_2NC_6H_5$, т пл. 116°

Отмеченная изомеризация цис-хлорангидридов, происходит во время их перегонки, так как эти хлорангидриды, полученные из чистых цис-полуэфиров (XVII) и (XX) и не подвергавшиеся перегонке, с хорошим выходом при действии анилина дают цис-фенилимиды (XVIII) и (XXI), а при омылении — чистые цис-кислоты (XIX) и (XXII). Такая термическая изомеризация цис-формы в транс-форму при получении хлорангидридов отмечалась уже в некоторых случаях [8, 9], но она практически не имеет места для изучавшегося нами ранее случая цис-1-метилциклогексан-(и Δ^4-циклогексен)-1,2-дикарбоновых кислот [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметиловый эфир транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I). Смесь 15 г диметилового эфира фумаровой кислоты [12], 70 мл абсолютного бензола и 30 г дивинила нагревают в стальной ампуле при 200—205° в течение 3,5 час. Бензол отогнан и остаток перегнан в вакууме. После двух перегонок получено 19,5 г транс-диэфира (I) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 137° (20 мм); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1234; найдено *MR* 48,96; вычислено *MR* 49,02.

Найдено %: C 60,73; 60,45; H 7,27; 7,25
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

Д и б р о м и д. В раствор 0,5 г транс-диэфира (I) в 10 мл хлороформа прибавлен раствор брома в хлороформе до небольшого избытка. После отгонки растворителя кристаллический продукт дважды перекристаллизован из петролейного эфира и имеет т. пл. 85—86°.

Найдено %: Br 44,73; 44,79
$C_{10}H_{14}O_4Br_2$. Вычислено %: Br 44,64

Диметиловый эфир транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (II). 10 г транс-диэфира (I) в растворе 70 мл абс. метанола гидрируется с Pd-катализатором при комнатной температуре. Поглотилось 1,18 л водорода (1 моль). Метанол отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 9,6 г транс-диэфира (II) с т. кип. 135° (17 мм); n_D^{20} 1,4524; d_4^{20} 1,0945; *MR* найдено 49,39; *MR* вычислено 49,49.

Найдено %: C 59,94; 59,92; H 7,99; 8,08
$C_{14}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

Транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (III). Смесь 10 г транс-диэфира (I) и 35 мл 20%-ного раствора едкого кали кипятят в течение 2 час. до полного растворения. Раствор профильтрован с углем и под-

кислен соляной кислотой. Получено 7,9 г транс-кислоты (III) с т. пл. 169—170°. После кристаллизации из 20%-ного водного ацетона транс-кислота имеет т. пл. 171—172°, что отвечает литературным данным [3].

Транс-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (IV). а) 5 г транс-диэфира (II) и 20 мл 20%-ного раствора едкого кали кипятят 2 часа до полного растворения. После подкисления раствора выделено 4,1 г транс-кислоты (IV) с т. пл. 214—216°, имеющей после кристаллизации из 20%-ного ацетона т. пл. 218—220° (с разложением), что отвечает литературным данным.

б) При гидрировании 1 г транс-кислоты (III) в абсолютном метаноле над Pd-катализатором получено после кристаллизации из воды 0,67 г чистой транс-кислоты (IV) с т. пл. 217—219° (с разложением).

Ангидрид транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (V). Смесь 7,5 г транс-кислоты (III) и 80 мл хлористого ацетила кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 час. до полного растворения. После отгонки хлористого ацетила кристаллический остаток промыт на фильтре небольшим количеством петролейного эфира. После двух кристаллизаций из абсолютного этилацетата получено 4,8 г транс-ангидрида (V) с постоянной т. пл. 188—189°, что отвечает литературным данным [4]. При кипячении транс-ангидрида (V) с водой количественно выделяется исходная транс-кислота (III).

Ангидрид транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (VI). Раствор 0,8 г транс-ангидрида (V) в 30 мл хлороформа гидрируется с Pd-катализатором. Поглотилось 180 мл водорода (1 моль). Растворитель отогнан и кристаллический продукт промыт на фильтре смесью бензола с абсолютным эфиром (4 : 1). После кристаллизации из смеси бензола с эфиром полученный транс-ангидрид (VI) (0,45 г) имеет т. пл. 145—146°. Этот же транс-ангидрид (VI) легко получается при действии хлористого ацетила на транс-кислоту (IV). По литературным данным [2] транс-ангидрид (VI) имеет т. пл. 140°.

Полуэфир транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VII). Раствор 3 г транс-ангидрида (V) в 30 мл абсолютного метанола кипятят 2 часа и растворитель отгоняют в вакууме. Остающийся жидкий продукт легко закристаллизовывается при добавлении петролейного эфира. Получено 2,8 г транс-полуэфира (VII), который после двух кристаллизаций из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 4) имеет т. пл. 58—59°.

Найдено %: C 58,45; 58,39; H 6,54; 6,33
$C_9H_{12}O_4$. Вычислено %: C 58,68; H 6,57

Полуэфир транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII). Раствор 0,5 г транс-полуэфира (VII) в 10 мл бензола гидрируется над Pd-катализатором. После поглощения 1 моля водорода растворитель отогнан и обработкой жидкого остатка петролейным эфиром получен кристаллический продукт (0,44 г) с т. пл. 93—94,5°. Перекристаллизованный из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 5) транс-полуэфир (VIII) имеет т. пл. 95—96°, что отвечает литературным данным [7]. Этот же транс-полуэфир (т. пл. 94—95°) получается при кипячении транс-ангидрида (VI) в абсолютном метаноле.

Полуэфир цис-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XX). Раствор 40 г ангидрида цис-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [1] в 350 мл абсолютного метанола кипятят в течение 3 час. Жидкий остаток после отгонки метанола в вакууме быстро кристаллизуется при прибавлении петролейного эфира. Получено 42,7 г цис-полуэфира (XX) с т. пл. 74—76°. После двух кристаллизаций из смеси абсолютного эфира с петролейным эфиром (1 : 2) цис-полуэфир (XX) имеет постоянную т. пл. 84—85°.

Найдено %: C 58,28; 58,30; H 6,50; 6,49
$C_9H_{12}O_4$. Вычислено %: C 58,68; H 6,56

При гидрировании цис-полуэфира (XX) с Pd-катализатором в метаноле получается предельный цис-полуэфир (XVII) с т. пл. 68—69°, идентичный с описанным в литературе [11].

Диметиловый эфир цис-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IX). Суспензия 5 г цис-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [1] в 50 мл эфира обработана эфирным раствором диазометана и после отгонки растворителя остаток перегнан. Получено 4,9 г цис-диэфира (IX) с т. кип. 114—115° (5мм); n_D^{20} 1,4728.

Найдено %: C 60,42; 60,54; H 7,05; 7,34
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

Диметиловый эфир цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (X). Аналогичным путем из цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты с диазометаном получен цис-диэфир (X) с т. кип. 110—111° (5 мм); n_D^{20} 1,4590.

Найдено %: C 59,72; 59,72; H 7,91; 7,87
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

Этот же диэфир получается и при гидрировании цис-диэфира (IX) в метаноле с Pd-катализатором.

Изомеризация цис-диэфира (IX). В раствор метилата натрия, приготовленного из 7,5 г натрия и 180 мл абсолютного метанола, прибавляют 2,8 г цис-диэфира (IX) и кипятят в течение 15 час. После отгонки метанола в вакууме остаток растворен в небольшом количестве воды, профильтрован с углем и подкислен. Получено 1,6 г (66,5%) транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III) с т. пл. 170—171°, не дающей депрессии температуры плавления с известным образцом.

Изомеризация цис-диэфира (X). Проводилась аналогично предыдущему опыту: из 3 г диэфира (X) и получена с выходом 75% чистая транс-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (IV) с т. пл. 218—220°, идентичная с полученным ранее образцом.

Изомеризация транс-ангидрида (V). 1 г транс-ангидрида (V) с т. пл. 186—188° нагревают в колбочке с обратным холодильником в течение 2 час. при 200°. После охлаждения жидкий продукт закристаллизовывается. Получено 0,9 г кристаллического желтого продукта, который после перекристаллизации из бензола имеет т. пл. 102—103° (0,8 г) и не дает депрессии с чистым образцом цис-ангидрида (XI).

Изомеризация транс-ангидрида (VI). 1 г транс-ангидрида (VI) с т. пл. 144—145° нагревают при 200—205 ° в течение 2 час. Жидкий окрашенный продукт для омыления кипятится с 4 мл воды до растворения. При охлаждении выделено 0,75 г чистой цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 189—190°, не дающей депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Хлорангидрид транс-полуэфира (XIII). 2 г транс-полуэфира (VII) растворено в 20 мл абсолютного бензола, прибавлено 2 мл хлористого оксалила и раствор оставлен при комнатной температуре на 3 часа. После отгонки бензола жидкий остаток перегнан в вакууме. Получено 1,9 г хлорангидрида (XIII) с т. кип. 112—112,5° (6 мм); n_D^{20} 1,4870.

Найдено %: Cl 17,85; 17,95
$C_9H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 17,51

Для омыления 0,7 г хлорангидрида (XIII) кипятят с 10 мл 10%-ного едкого натра в течение 10 мин. После подкисления выделено 0,6 г транс-кислоты (III) с т. пл. 170—172°.

Транс-анилид (XIV). К раствору 1 г хлорангидрида (XIII) в 30 мл абсолютного эфира прибавлен медленно при охлаждении до 0° раствор 1 г анилина в 10 мл абсолютного эфира. Через 1 час стояния при комнатной температуре продукт реакции обработан водой, эфирный раствор отделен, промыт 5%-ной соляной кислотой, затем 5%-ным раствором едкого натра и водой. После высушивания над сульфатом натрия эфир отогнан и остающийся кристаллический продукт промыт на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получено 1,1 г транс-анилида (XIV) с т. пл. 134—136°, который после кристаллизации из 70%-ного водного метанола имеет т. пл. 136—137°.

Найдено %: C 69,62; 69,41; H 6,53; 6,55; N 5,78; 5,64
$C_{15}H_{17}O_3N$. Вычислено %: C 69,48; H 6,68; N 5,40

Хлорангидрид транс-полуэфира (XV). Аналогично предыдущему из 2 г транс-полуэфира (VIII) после перегонки получено 1,8 г хлорангидрида (XV) с т. кип. 114,5—115° (7 мм); n_D^{20} 1,4750.

Найдено %: Cl 17,49; 17,64
$C_9H_{13}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 17,33

При омылении 10%-ным раствором едкого натра из 0,7 г хлорангидрида (XV) получено 0,65 г транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (IV) с т. пл. 218—220°.

Транс-анилид (XVI). Из 1 г хлорангидрида (XV) в эфирном растворе обычным путем получено 1,15 г анилида с т. пл. 123—124°. После кристаллизации из 60%-ного метанола транс-анилид (XVI) имеет постоянную т. пл. 126—127,5°.

Найдено %: C 69,25; 69,21; H 7,27; 7,24; N 5,47; 5,50
$C_{15}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 68,96; H 7,33; N 5,36

Цис-фенилимид (XVIII). К раствору 1 г цис-полуэфира (XVII) в 10 мл абсолютного бензола прибавлен 1 мл хлористого оксалила и раствор оставлен при комнатной температуре на 2 часа. Растворитель отогнан в вакууме (при 35—40°), остаток растворен в 30 мл абсолютного эфира и к нему при охлаждении до 0° при перемешивании медленно прибавлен раствор 1 г анилина в 10 мл абсолютного эфира. После стояния в течение 1 часа при 0° продукт реакции обработан по-предыдущему. Эфир отогнан, кристаллический продукт промыт на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1) и получено 0,85 г вещества с т. пл. 120—126°. После кристаллизации из 50%-ного метанола цис-фенилимид (XVIII) имеет т. пл. 132—133°.

Найдено %: C 73,53; 73,51; H 6,70; 6,83
$C_{14}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 73,3; H 6,6

Цис-фенилимид (XXI). Аналогично предыдущему способу из 1 г цис-полуэфира (XX) был получен хлорангидрид, который без перегонки введен в реакцию с анилином и при этом получено 0,75 г цис-фенилимида (XXI) с т. пл. 115—116° (из 70% метанола).

Найдено %: N 6,31; 6,34
$C_{14}H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 6,16

Превращения хлорангидрида из цис-полуэфира (XVII). а) К раствору 5 г цис-полуэфира (XVII) в 50 мл абсолютного бензола прибавлено 5 мл хлористого оксалила и раствор оставлен при комнатной температуре в течение 2 час. После отгонки растворителя в вакууме (30—35°) остается жидкий хлорангидрид.

0,5 г этого хлорангидрида без перегонки омылены кипячением с 7 мл 5%-ного едкого натра в течение 5 мин. Из подкисленного раствора выделено 0,4 г цис-кислоты (XIX) с т. пл. 191—192°, не дающей депрессии с заведомым образцом (190—191°).

б) Оставшийся жидкий хлорангидрид был перегнан в вакууме и при этом получено 4 г вещества с т. кип. 113—114° (5 мм); n_D^{20} 1,4740. 2 г перегнанного хлорангидрида омылены кипячением с 30 мл 5%-ного едкого натра в течение 10 мин. После подкисления выделено 1,8 г кислоты с т. пл. 195—205°. Этот продукт был перекристаллизован из воды с добавлением небольшого количества ацетона и получено 1,4 г кристаллов с т. пл. 200—212°. После кристаллизации из 30%-ного ацетона получено 0,8 г транс-кислоты (IV) с т. пл. 218—220°, не дающей депрессии с заведомым образцом. Из маточников после выделения транс-кислоты (IV) путем дробной кристаллизации из воды выделено 0,4 г цис-кислоты (XIX) с т. пл. 189—191°.

в) Из 1 г перегнанного хлорангидрида обычным путем был получен анилид. После отгонки эфира получено 0,95 г кристаллического вещества с т. пл. 95—110°. Этот продукт обработан теплым эфиром и нерастворившийся остаток (0,5 г) после перекристаллизации из 60%-ного метанола плавился при 126—127° и не дал депрессии с чистым транс-анилидом (XIV). Из эфирного раствора получен неоднородный кристаллический продукт, из которого путем дробной кристаллизации из эфира, а затем из 50%-ного метанола выделено 0,2 г другого кристаллического вещества в виде тонких длинных игл с т. пл. 100—102°. Этот продукт по анализу отвечает смеси 1 моля транс-анилида (XIV) и 1 моля цис-фенилимида (XVIII). Искусственно полученная смесь (XIV) и (XVIII) после кристаллизации из 50%-ного метанола имеет т. пл. 100—102° и не дает депрессии температуры плавления с выделенным нами вторым кристаллическим продуктом (т. пл. 100—102°).

Превращения хлорангидрида из цис-полуэфира (XX). а) Из 5 г цис-полуэфира (XX) обычным путем получен хлорангидрид. 0,5 г этого хлорангидрида без перегонки были подвергнуты омылению 5%-ным раствором едкого натра и выделено 0,35 г цис-кислоты (XXII) с т. пл. 166—167°, не дающей депрессии с заведомым образцом.

б) При перегонке оставшегося хлорангидрида в вакууме выделено 3,8 г хлорангидрида с т. кип. 118—119° (7 мм); n_D^{20} 1,4865. 2 г этого хлорангидрида были омылены обычным путем кипячением с 5%-ным едким натром и при этом выделено 1,7 г смеси кислот с растянутой температурой плавления (150—160°), которую не удалось разделить кристаллизацией.

в) Из 0,5 г перегнанного хлорангидрида и 0,5 г анилина обычным путем было получено 0,4 г кристаллического продукта с т. пл. 95—120°. После обработки кипящим эфиром нерастворившаяся часть (0,22 г) плавилась при 132—135°. Кристаллизацией ее из 60%-ного метанола выделено 0,15 г чистого транс-анилида (XIV) с т. пл. 135—136°. Из эфирного раствора после кристаллизации остатка из эфира и 50%-ного метанола выделено 0,1 г вещества с т. пл. 96—98°. Этот второй кристаллический продукт оказался идентичен искусственной смеси равных количеств транс-анилида (XIV) и цис-фенилимида (XXI).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена конденсация дивинила с метиловым эфиром фумаровой кислоты, приводящая с отличным выходом к диметиловому эфиру транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I). Получен ряд производных цис- и транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот.

2. Под влиянием метилата натрия с хорошим выходом осуществлена изомеризация эфиров цис-ряда (IX) и (X) в отвечающие им кислоты

транс-ряда (III) и (V). Показано, что при температуре 200° транс-ангидриды (V) и (VI) количественно изомеризуются в соответствующие цис-ангидриды (XI) и (XII).

3. Исследована и строго доказана термическая изомеризация хлорангидридов, полученных из цис-полуэфиров (XVII) и (XX), в соответствующие транс-хлорангидриды, совершающаяся в процессе перегонки.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Diels, K. Alder, Ann. **460**, 98 (1928).
2. A. Bayer, Ann. **258**, 211, 216 (1890).
3. А. Королев, В. Мур, ДАН 59, 79 1948.
4. K. Alder, M. Schumacher, Ann. **564**, 96 (1949).
5. D. Hufford, D. Tarbell, T. Koszalka, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3014 (1952).
6. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 2, 289.
7. A. Werner, H. Conrad, Ber. **32**, 3052 (1899).
8. D. Gutsche, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4150 (1948).
9. T. Jacobs, R. Reed, E. Pacovcka, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4505 (1951).
10. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1953 № 1, 63.
11. M. Vavon, P. Peignier, Bull. (4), 45, 297 (1929).
12. G. Jeffery, A. Vogel, J. Chem. Soc. **1948**, 664.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и И. Д. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВОГО И РОДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРОВ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛА

Рутениевые и родиевые катализаторы в практике гидро- и дегидрогенизационного катализа до сего времени применялись сравнительно редко. Такое положение, с одной стороны, объясняется незначительной распространенностью этих металлов в природе и их малой доступностью, а с другой — тем обстоятельством, что оба они практически не растворимы не только в обычных кислотах, но и в царской водке. Следовательно, получение их солей или окислов сопряжено с большими трудностями. Кроме того, в литературе имеется указание на то, что рутений, отложенный на асбесте или на активированном угле, весьма энергично разрушает циклогексан, не вызывая при этом его заметной дегидрогенизации. Так, Зелинский и Турова-Поляк [1] при дегидрогенизации циклогексана на 30%-ном рутениевом (на асбесте) катализаторе установили, что этот катализатор уже при 250° начинает дегидрировать циклогексан, но образующийся бензол уже в этих сравнительно мягких условиях разрушается до метана. Аналогичные результаты были получены Борисовым и Степановым [2] при дегидрировании циклогексана на 30%-ном рутениевом (на активированном угле) катализаторе. Родиевый катализатор, судя по данным тех же разведочных работ, не обладает значительной расщепляющей способностью, однако его дегидрирующая способность изучена недостаточно. В цитированных работах указывается, что эти катализаторы весьма хорошо гидрируют бензольное кольцо.

Фишер, Бар и Мейзел [3] применяли металлический рутений и мелкодисперсный рутений на асбесте (содержание металла 35%) для каталитического восстановления двуокиси углерода до метана и высших углеводородов при 125—150°. Авторы указывают, что катализаторы становятся более активными при предварительной обработке их в течение 2 час воздухом при 300—400° или 5%-ной азотной кислотой, карбонатами калия или рубидия.

Киперман [4] показал, что энергия активации реакции разложения аммиака на Ru-силикагелевом катализаторе составляет 59 950 кал/г-мол тогда как на ванадиевом и осмиевом катализаторах для той же реакции он нашел энергию активации в 45 000 кал/г-мол. Это отличие автор приписывает большой адсорбции водорода на поверхности рутения.

Недавно Дануорд и Норд [5] применили 5%-ный родий на активированном угле для восстановления ароматических и жирных нитросоединений, а также для гидрирования двойных углерод-углеродных связей в различных жирных кислотах. Авторы установили, что нитрогруппа в бензольном кольце гораздо быстрее восстанавливается, чем нитрогруппа в соединениях алифатического ряда. Двойная связь между атомами углерода в жирных кислотах, хотя и гидрируется гладко, однако со значительно меньшей скоростью, чем в случае применения коллоидального родия, отложенного на полимере поливинилового спирта [6].

В наших предыдущих сообщениях [7] были описаны гидрирующие и дегидрирующие свойства платиновых, палладиевых, никелевых и кобальтовых катализаторов в зависимости от содержания металла на носителе. Было установлено, что изученные катализаторы с успехом могут употребляться для целей гидро- и дегидрогенизации углеводородов. В этих же исследованиях были охарактеризованы структурные особенности платиновых и палладиевых катализаторов, определенные рентгенографическим методом. Было показано, что платина сохраняет кристаллическую структуру на аморфном носителе вплоть до минимальной концентрации в 0,03%. На основании полученных нами данных было высказано предположение о характере распределения металла на поверхности угля, подтвержденное дальнейшими прямыми определениями.

При исследовании структуры палладиевых катализаторов было показано, что мелкодисперсный палладий на угле сохраняет кристаллическую структуру вплоть до концентрации металла в 0,05%. Исследованием рентгеноструктуры Pt- и Pd-катализаторов, проводивших продолжительное время реакции гидро- и дегидрогенизации, установлено, что рекристаллизации их в этих условиях не наблюдается.

Продолжая исследование специфических особенностей низкопроцентных металлических катализаторов, мы решили изучить гидрирующие и дигидрирующие свойства мелкодисперсных рутения и родия, отложенных на различных носителях. При этом нас интересовали следующие вопросы: 1) изменение дегидрирующей активности катализаторов с температурой; 2) способность этих катализаторов к гидрогенизации бензольного кольца, цикленов и алкенов; 3) величины энергии активации дегидрогенизации циклогексана на этих катализаторах и 4) выяснение структурных особенностей этих катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Для исследования были приготовлены четыре катализатора: 1) 1%-ный Ru на окиси алюминия; 2) 1%-ный Ru на активированном угле; 3) 1%-ный Rh на окиси алюминия и 4) 1%-ный Rh на активированном угле. Родиевые катализаторы готовились пропитыванием соответствующих носителей при комнатной температуре раствором H_3RhCl_6, рутениевые (в тех же условиях) — раствором NH_4RuCl_5NO.

Проведение опытов. Полученные катализаторы, после высушивания их при 120°, восстанавливались электролитическим водородом непосредственно в реакционной трубке при 325—330°. Опыты гидро- и дегидрогенизации углеводородов проводились в обычной аппаратуре проточного типа, описанной ранее [7]. Объем восстановленного катализатора во всех случаях составлял 50 мл. Превращение циклогексана в бензол, а последнего — в циклогексан контролировалось рефрактометрически [8]. Анализ газа производился на обычном газоанализаторе ВТИ.

Опытные данные

Глубина дегидрогенизации циклогексана на изученных катализаторах в зависимости от температуры представлена в табл. 1 (объемная скорость пропускания циклогексана 0,3 л/л катализатора в час.). Как видно из табл. 1, родиевые катализаторы обладают весьма высокой активностью уже при 300°, а при 340—360° превращение циклогексана в бензол достигает 92—95%. Рутениевые катализаторы оказались менее активными даже при повышенных температурах. Повышенная активность как рутениевых, так и родиевых катализаторов, отложенных на окиси алюминия, объясняется тем, что в образцах, взятых для исследования, содержание металла в 3 раза больше, чем в соответствующих катализаторах, отложенных на угле. Существенным отличием рутениевых

катализаторов, изученных нами, от катализаторов, исследованных в предыдущих работах [1, 2], является то, что они вплоть до 300° не вызывают разрушения гексаметиленового кольца. При проведении циклогексана над этими катализаторами при 320—380° отходящий газ содержал соответственно 3,4—25,6% метановых углеводородов. Такое поведение исследованных нами катализаторов, повидимому, объясняется малым содержанием металла на носителе и значительной объемной скоростью пропускания циклогексана.

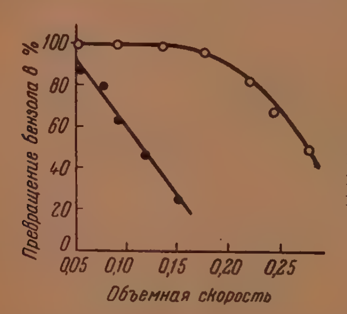
Таблица 1

Глубина дегидрогенизации циклогексана на родиевых и рутениевых катализаторах в зависимости от температуры

Катализаторы	Температура опыта в °С: 300	320	340	360	380	Количество металла во взятых для работы катализаторах в г
	Глубина превращения циклогексана в %					
Rh-уголь	56	72	83	92	—	0,11
Rh-Al_2O_3	76	84	95	—	—	0,30
Ru-уголь	20,8	28,5	37,4	46,5	55	0,12
Ru-Al_2O_3	28,5	34,8	43,6	52,8	67,4	0,30

Гидрирующие свойства родиевых и рутениевых катализаторов

Все четыре катализатора проявили высокую активность при гидрировании бензольного кольца, а также алкенов и цикленов. Зависимость



Фиг. 1. Зависимость глубины превращения бензола от объемной скорости при 150°: ○ —1%-ный Rh-уголь; ● — 1%-ный Ru-уголь

глубины превращения бензола от объемной скорости на родий-угольном и рутений-угольном катализаторах-представлена на фиг. 1. Как видно из этой фигуры, родиевый катализатор нацело гидрирует бензол при объемной скорости 0,13 л/л катализатора в час. При дальнейшем увеличении скорости подачи бензола процент превращения постепенно уменьшается и при объемной скорости 0,28 л/л катализатора в час составляет 49%. Рутениевый катализатор в тех же условиях проводит реакцию гидрогенизации бензола с значительно меньшей глубиной, однако при скорости подачи бензола, равной 0,05—0,07 л/л катализатора в час, превращение его составляет 90—60% соответственно.

Опытные данные, полученные при гидрировании 1-метилциклопентена-1 и октена-1, представлены в табл. 2. Опыты гидрирования проводились при 140—143° с объемной скоростью в 0,11—0,12 л/л катализатора в час. Синтез и свойства взятых для гидрирования углеводородов нами описаны в предыдущей работе [7]. Данные табл. 2 показывают, что свойства полученных углеводородов хорошо согласуются с описанными в литературе [9, 10].

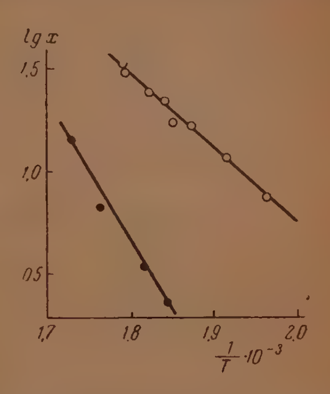
Таблица 2

Гидрирование непредельных углеводородов на Rh-угольном и Ru-угольном катализаторах

Катализаторы	Гидрируемое вещество					
	1-метилциклопентен-1			октен-1		
	свойства катализатов					
	т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Rh-уголь	71,4—72,2 (756 мм)	1,4102	0,7474	125,4—126 (758 мм)	1,3976	0,7072
Ru-уголь	71,6—82,0 (757 мм)	1,4100	0,7471	125,4—126 (756 мм)	1,3972	0,7073

Кинетика дегидрогенизации циклогексана на Rh-угольном и Ru-угольном катализаторах

Данные по кинетике дегидрогенизации циклогексана на рутениевом и родиевом катализаторах в литературе отстутствуют. Мы решили определить значения величин энергии активации реакции дегидрогенизации



Фиг. 2. Изменение скорости дегидрогенизации циклогексана в зависимости от температуры на катализаторах: ○ — 1%-ный Rh-уголь; ● — 1%-ный Ru-уголь

циклогексана на этих катализаторах и сравнить эти данные с таковыми для платиновых и палладиевых катализаторов. Условия проведения опытов были аналогичны описанным в предыдущей работе [11]. Полученные результаты представлены в табл. 3. На фиг. 2 изображены изменения скоростей реакции в связи с изменением температуры. Как видно из этой фиг. 2, точки весьма хорошо укладываются на прямые линии. Это свидетельствует о том, что изменение скорости реакции дегидрогенизации циклогексана в зависимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Величины Q и K_0, найденные для родиевого катализатора, практически близки к таковым для палладиевого катализатора [12] ($Q = 15\ 800$ и $K_0 = 5{,}754 \cdot 10^5$) и практически совпадают с значениями для платинового катализатора [11] ($Q = 15\ 250$ и $K_0 = 1{,}66 \cdot 10^8$). Полученные величины для рутениевого катализатора весьма сильно разнятся от величин для металлических катализаторов и почти приближаются к значениям, полученным при дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома [13].

Столь значительная разница между энергией активации дегидрогенизации циклогексана на рутениевом катализаторе, по сравнению с дру-

Таблица 3

Кинетические данные по дегидрогенизации циклогексана в присутствии рутений-угольного и родий-угольного катализаторов

Катализатор	№ опыта	Температура в °C	% за 10 мин.	x-превращение в %	lg x	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	Энергия активации Q и предэкспоненциальный член K_0
Rh-уголь	1	285	372	33,7	1,5276	1,792	
	2	276	270,6	24,5	1,3892	1,821	
	3	260	193,6	17,5	1,2430	1,876	$Q = 16\,800$
	4	248	131,0	11,9	1,0755	1,919	
	5	236	84,4	7,6	0,8806	1,965	$K_0 = 1,44 \cdot 10^8$
	6	260	189,0	17,1	1,2330	1,876	
	7	270	250,6	22,8	1,3579	1,842	
	8	285	341,6	31,0	1,4914	1,792	
Ru-уголь	1	277	42,0	3,5	0,5441	1,818	$Q = 30\,200$
	2	269	29,0	2,4	0,3802	1,845	
	3	294	80,2	6,8	0,8325	1,764	$K_0 = 1,77 \cdot 10^{13}$
	4	305	173	14,4	1,1584	1,730	

гими металлическими катализаторами, может быть обусловлена их различной кристаллической решеткой. Рутений имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 2,695$ Å и $c = 4,273$ Å, тогда как Pt, Pd и Rh имеют кубическую решетку. Кроме того, по литературным данным [14], рутений может сорбировать до 1520 объемов водорода на один объем металла. Следовательно, большая энергия активации дегидрогенизации циклогексана на рутениевом катализаторе может быть обусловлена высокой концентрацией водорода на поверхности этого катализатора.

Рентгеноструктурное исследование катализаторов*

Образцы катализаторов сняты с излучением серии K хрома ($\nu = 2\,285$ Å); экспозиция 12 час. при 10 mA и 30 kV.

Рутениевые катализаторы. Катализатор № 1 (1% Ru на угле) дал только одну слабую, размытую линию, соответствующую $d = 2,06$ Å; расхождение с табличными данными (2,13 Å) для линии 110 Ru объясняется, повидимому, неточностью промера линии на рентгенограмме. Не исключена также возможность некоторой деформации решетки Ru под влиянием носителя.

Катализатор № 3 (1% Ru на Al_2O_3). Этот катализатор дал серию линий с $d = 2,12$; 1,91 и 1,37 Å. Линия с $d = 2,12$ — линия 110 Ru; линии с $d = 1,91$ и 1,37 — характерные линии γ-Al_2O_3 (hkl = 004 и 044). В обоих случаях величины соответствуют табличным данным. Расчет параметров решеток привел к следующим результатам:

Образец Ru-катализатора № 1 — $a = 2,690$ Å

Образец Ru-катализатора № 3 — $a = 2,697$ Å

Табличные данные — 2,697 Å. Ввиду отсутствия других отражений параметр c определен не был. Для γ-Al_2O_3 получена величина $a = 7,90$ Å (табл. данные $a = 7,91$ Å).

Родиевые катализаторы. Катализатор № 2 (1% Rh на угле) дал только одну слабую линию Rh = 111 ($d = 2,04$ Å против табличн. $d = 2,20$ Å), очень размытую и трудно поддающуюся промеру.

---

* Исследование рентгеноструктуры катализаторов выполнено А. М. Рубинштейном, за что выражаем ему свою благодарность.

Катализатор № 4 (1% Rh на Al_2O_3) дал слабую линию Rh = 111 с d = 2,14 Å и характерные линии γ-Al_2O_3 с d = 1,92 и 1,38 Å. Для Rh найдено: a = 3,74 Å для катализатора № 4 и 3,60 Å для катализатора № 2. Табличная величина a_{Rh} = 3,79 Å.

γ-Al_2O_3 в катализаторе № 4 имеет нормальную, недеформированную решетку. На всех рентгенограммах линии очень широкие, диффузные, указывающие на очень высокую (порядка 10^{-7} см) дисперсность исследованных катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена гидро- и дегидрогенизационная способности родиевых и рутениевых катализаторов, отложенных на различных носителях.
2. Показано, что активность изученных катализаторов в реакции гидрогенизации алкенов, цикленов и бензольного кольца близка к активности платинового катализатора.
3. Определены значения величин энергии активации кинетики дегидрогенизации циклогексана на рутениевом и родиевом катализаторах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ber. 58, 1298 (1925).
2. П. П. Борисов и С. С. Степанов, Учен. зап. МГУ, вып. 6, 349 (1936).
3. F. Fisher, Th. Bahr u. A. Meusel, Brennstoff-Chem. 16, 466 (1935).
4. С. Л. Киперман, ЖФХ 21, 1435 (1947).
5. W. P. Dunworth a. F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc. 74, 1459 (1952).
6. W. P. Dunworth a. F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc. 74, 1457 (1952).
7. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 62, 497 (1948); А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 67, 287 (1949); Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 72, 61 (1950); Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, ДАН 72, 911 (1950); Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, ДАН 76, 543 (1951); Н. И. Шуйкин, Х. М Миначев и А. М. Рубинштейн, ДАН 79, 89 (1951).
8. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО 58, 1309 (1926).
9. М. Б. Турова-Поляк и Н. Б. Барановская, ЖОХ 9, 429 (1939).
10. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, 49, N. Y., 1939.
11. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, Изв. АН СССР, ОХН 1952 4, 603.
12. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. II, стр. 80, М.— Л., 1941.
13. М. Л. Молдавский, Г. Камушер и С. Лившиц, ЖОХ 7, 131 (1937).
14. I. Muller, K. Schwabe, Z. Elektrochem. 35, 165 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, №

С. Е. БРЕСЛЕР, В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА, П. А. ФИНОГЕНОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

СООБЩЕНИЕ 1. НАХОЖДЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ПО КОНСТАНТАМ СЕДИМЕНТАЦИИ

Изучение функции распределения полимеров по молекулярным весам представляет собой задачу, до настоящего времени еще полностью не решенную, несмотря на то исключительно важное значение, какое она имеет для химии высокомолекулярных соединений. Распространенный в лабораторной практике метод фракционного осаждения и построения по данным фракционирования интегральных и дифференциальных кривых распределения по молекулярным весам содержит в себе не поддающиеся учету ошибки, так как всегда остается неизвестной функция распределения внутри каждой отдельной фракции. Теория и эксперимент показывают, что при осаждении выпадающие фракции полимера захватывают с собой некоторое количество вещества, принадлежащего всем остальным фракциям.

В последнее время, в особенности в лаборатории Сведберга, были поставлены опыты по определению функции распределения полимеров при помощи ультрацентрифуги. Эти работы показали принципиальную возможность разрешения поставленной задачи и дали некоторое представление о распределении по молекулярным весам некоторых полимеров — полистирола, полиметилметакрилата, эфиров целлюлозы. Результаты работ изложены в обзоре Чинеля и Ронби [1]. Однако детальное рассмотрение этих данных показывает, что технику изучения функции распределения и, в особенности, методику анализа экспериментальных данных нельзя признать вполне удовлетворительными. Полимер в этих опытах подвергается фракционированию осаждением из раствора и каждая фракция изучается отдельно при помощи ультрацентрифуги. Затем функция распределения каждой отдельной фракции принимается произвольным образом за треугольник, ширина которого оценивается из расширения экспериментального пика на седиментационной диаграмме. Суммированием треугольников, соответствующих отдельным фракциям, получается функция распределения полимера по константам седиментации s, т. е. $\frac{dc}{ds} = f(s)$, где c — весовая концентрация; s — константа седиментации. Переход от этой функции к характеризующей полимер функции распределения по молекулярным весам $\frac{dc}{dM} = \varphi(M)$ требует еще независимых измерений (например диффузии или седиментационного равновесия). За исключением одной старой работы (Сигнера и Гросса) подобных измерений произведено не было ни для одного из полимеров.

Здесь следует указать на основную экспериментальную трудность при работе с линейными полимерами: необходимо измерять седиментацию и диффузию при предельных разбавлениях, чтобы концентрационная за-

висимость этих величин, проистекающая от взаимодействия макромолекул в растворе, не затемняла основной картины и могла быть учтена в виде небольшой поправки (экстраполяцией и бесконечному разбавлению). Современная техника эксперимента на ультрацентрифуге, использующая рефрактометрические методы, ставит предел чувствительности концентрационных измерений. Поэтому удобным объектом для изучения функции распределения является линейный полимер с не слишком высокой степенью полимеризации, у которого концентрационный ход не слишком велик при весовых концентрациях от 0,5 до 0,1%.

В данном исследовании в качестве объекта были избраны смешанные полиамиды с молекулярным весом до 60 000. На этом, в экспериментальном отношении простом примере, нам удалось разработать методику нахождения функции распределения по молекулярным весам, свободную от какого бы то ни было произвола и не содержащую никаких априорных предположений.

Мы сохранили введенный шведскими учеными прием предварительного фракционирования и исследования отдельных фракций. Это повышает разрешающую способность метода, так как функция распределения внутри каждой фракции оказывается простой. Опыт показывает, что она хорошо аппроксимируется функцией Гаусса. Вследствие этого количественный анализ экспериментальных данных значительно упрощается. Вместе с тем, подобный метод анализа не вносит произвола, ибо для каждой фракции в отдельности отыскивается полностью функция распределения, а затем производится суммирование кривых для всех фракций. Наконец, как будет показано дальше, простым и естественным путем, комбинируя данные седиментации и диффузии, мы переходим от функции распределения по константам седиментации, т. е. $\frac{dc}{ds}$, к искомой функции распределения по молекулярным весам $\frac{dc}{dM}$.

Исследование функции распределения полиамидов по молекулярным весам интересно не только потому, что позволяет глубже изучить этот новый и еще мало исследованный класс высокомолекулярных соединений, но имеет еще большее значение как метод, позволяющий понять и точно установить механизм реакций образования этих веществ. Уравнение реакции образования полиамида имеет вид:

$$x\,H_2N\,(CH_2)_n\,NH_2 + x\,HOOC(CH_2)_m\,COOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H\,[HN\,(CH_2)_n\,NHCO\,(CH_2)_m\,CO]_x\,OH + (x-1)\,H_2O.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов для исследования

Исследованию подвергались четыре образца смешанного полиамида, растворимого в метиловом спирте. Образцы отличались друг от друга разной глубиной поликонденсации. Образец № 1 имел молекулярный вес 30 000 (по вязкости метанольного раствора), образец № 2 имел молекулярный вес 20 000 и образец № 3—46 000. Четвертый образец был приготовлен нагреванием смеси равных количеств полимеров двух фракций полиамида этого же состава. Первая фракция (1″) имела молекулярный вес 15 900, вторая (2″) 58 000. Для более полного перемешивания обе фракции были предварительно растворены в метиловом спирте и высажены приливанием полученного раствора к серному эфиру. После высушивания в токе азота смесь фракций была помещена в запаянную ампулку, в которой нагревалась в течение 6 час. при 220°. Полученный в результате этого полиамид имел молекулярный вес 31 000 (по вязкости метанольного раствора).

Фракционирование

К 1%-ному раствору полиамида в метиловом спирте медленно добавлялся серный эфир до появления слабой устойчивой мути, которая при дальнейшем перемешивании постепенно усиливалась. Затем через 2—3 часа, когда количество выделившегося осадка достигало постоянной величины, осадок отфильтровывался, промывался и высушивался при комнатной температуре в вакууме в токе азота. Последняя фракция выделялась после предварительного упаривания раствора до концентрации 3—4%. После каждого промывания осадка, во избежание потерь, фильтрат объединялся с основным фильтратом, содержащим оставшиеся порции полиамида. Осадок, прилипший к воронке, стенкам колбы и т. п., тщательно смывался горячим спиртом, раствор упаривался и полученное количество полиамида относилось к потерям. В табл. 1 приведены результаты фракционирования всех четырех образцов полимера.

Таблица 1

Фракционирование полиамидов

№ полиамида	№ фракции	Вес фракции в г	Вес потерь в г	Общий вес фракции в г	Весовая доля фракции	Молекулярный вес фракции по вязкости
1	1	0,75	0,20	0,95	0,153	47 500
	2	2,75	0,41	3,16	0,507	29 000
	3	0,75	0,13	0,88	0,141	29 000
	4	0,55	0,11	0,66	0,165	19 500
	5	0,60	0,0	0,60	0,094	6 500
2	1	1,58	0,02	1,60	0,280	26 000
	2	0,79	0,10	0,89	0,155	23 500
	3	0,70	0,12	0,82	0,140	23 500
	4	1,12	0,27	1,39	0,240	14 500
	5	1,05	0,07	1,12	0,185	6 800
3	1	2,86	0,03	2,87	0,162	—
	2	7,80	0,07	7,87	0,444	—
	3	5,38	0,08	5,46	0,310	—
	4	1,42	0,06	1,48	0,084	—
4	1	1,37	0,05	1,42	0,619	—
	2	0,72	0,04	0,76	0,330	—
	3	0,20	0,0	0,12	0,051	—

Экспериментальные данные по константам седиментации и коэффициентам диффузии

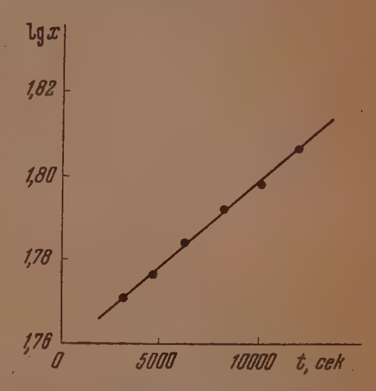
Константы седиментации полиамида, растворенного в метиловом спирте, измерялись в ультрацентрифуге системы Сведберга [2]. Опыты проводились при концентрации полиамида 0,5%. Исследуемый раствор помещался в текстолитовую кювету, находившуюся в роторе ультрацентрифуги. Измерения проводились при скорости вращения ротора 60 000 об/мин и температуре 20—25°. Точность измерения температуры ротора составляла 0,1°. Для регистрации седиментации был применен шкальный метод Ламма [3], основанный на использовании разности показателей преломления растворителя и раствора и на пропорциональности между градиентом показателя преломления и градиентом концентрации. В результате опытов получается серия кривых изменения градиента концентрации вдоль кюветы $\frac{dc}{dx} = f(x)$, полученных в разное время после начала седиментации; по ним находят положение максимума градиента концентрации, т. е. границы между раствором и растворителем, уже освобожденным от

растворенного полимера вследствие его оседания. Кривые $\frac{dc}{dx} = f(x)$ имеют определенную ширину вследствие полидисперсности фракции. Скорость движения максимума кривой соответствует скорости оседания наиболее вероятных макромолекул в данной фракции.

Исходя из этих данных, можно рассчитать константу седиментации растворенного полимера; для этого воспользуемся точной формулой скорости движения (седиментации) полимера в поле центробежной силы: $\frac{1}{\omega^2 x} v = \frac{1}{\omega^2 x} \frac{dx}{dt} = s$, где s — константа седиментации для максимума распределения, которая зависит только от молекулярного веса соответствующих макромолекул; ω — угловая скорость вращения; x — координата (расстояние от центра ротора). В этой формуле принята во внимание некоторая неоднородность центробежного поля. Интегрируя это уравнение, получим:

$$\ln x - \ln x_0 = s\,\omega^2 (t - t_0),$$

где x_0 — начальное положение максимума (отсчитываемое по радиусу от центра ротора); x — положение в момент t.



Фиг. 1. График $\lg x = f(t)$ для фракции полиамида в метаноле при концентрации 0,5 г/100 мл

Следовательно, если построить график изменения $\ln x$ для максимума кривой как функцию времени, то получится прямая линия. На фиг. 1 показан такой график для типичной фракции. Тангенс угла наклона прямой, деленный на ω^2, дает константу s для максимума распределения. Величина s приводится к стандартным условиям (20°) при помощи поправочного множителя $k = \frac{\eta_t}{\eta_{20}} \cdot \frac{1 - V_{20}\rho_{20}}{1 - V_t \rho_t}$. Здесь η_t и η_{20} — вязкость среды при температуре t и 20°; V_t и V_{20}, ρ_t и ρ_{20} — удельные парциальные объемы полимера в растворе и плотность растворителя. Полученные нами экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы седиментации и коэффициенты диффузии фракций полиамида

№ полиамида	№ фракции	Константа седиментации $\cdot 10^{13}$	Коэффициент диффузии $\cdot 10^{7}$	№ полиамида	№ фракции	Константа седиментации $\cdot 10^{13}$	Коэффициент диффузии $\cdot 10^{7}$
	1	2,2370	3,8720	3	1+2	2,2750	3,3760
	2	2,1138	5,4470		1	2,5060	2,4310
	3	2,0780	5,7620		2	2,2040	3,4660
	4	1,8900	6,0770		3	2,0700	3,6000
	5	1,5450	13,2360		4	1,7340	7,7870
	1+2+3	2,1440	5,0000				
				4	1	1,9070	5,0870
2	1	1,9359	4,8620		2	1,7986	6,0777
	2	1,7790	5,9400		3	1,2930	10,8950
	2+3	1,8407	5,8200		1″	1,6470	7,5850
	3	1,9200	6,2750		2″	2,4070	3,0160
	4	1,7080	7,1130				
	5	0,9979	23,5000				

Подробное описание установки, в которой проводилось определение коэффициентов диффузии, дано в статье одного из нас [4]. Установка состоит из водяного термостата, в котором помещается кювета с исследуемым раствором, и оптического устройства для регистрации процесса диффузии по методу Ламма. Исследуемый раствор подслаивается к растворителю в стеклянной кювете с боковым отводом. Наличие бокового отвода, расположенного по середине кюветы, там где должна образоваться граница слоев, дает возможность удалить первую порцию раствора, которая могла вследствие конвекции смешаться с растворителем. Этот прием позволяет значительно сузить границу раздела слоев и сделать ее более резкой. С момента установления границы, спустя определенные промежутки времени (6 час.) делаются снимки шкалы сквозь исследуемый раствор. Опыт длится 42—48 час., температура термостата 25±0,005°. Из полученных после обработки снимков экспериментальных кривых диффузии $\frac{dc}{dx} = f(x)$ рассчитывают моменты кривых нулевого (m_0), первого (m_1) и второго (m_2) порядков и затем коэффициенты диффузии:

$$D = \left(\frac{m_2}{m_0} - \frac{m_1^2}{m_0^2}\right)\frac{G^2}{2t}\,\frac{T_{20}\eta_t}{T_t\eta_{20}} = \frac{\sigma^2}{2t},$$

где G — фактор фотографического увеличения шкалы; $\frac{T_{2a}\eta_t}{T_t\eta_{20}}$ — множитель, приводящий коэффициенты диффузии к нормальным условиям. Для пяти-шести кривых, относящихся к одному опыту, вычисленные величины σ^2 наносятся на график как функция t, и из наклона полученных прямых рассчитывают коэффициенты диффузии. Такой метод расчета исключает ошибку вследствие конечной толщины границы между слоями в начальный момент времени. Полученные величины коэффициентов диффузии приведены в табл. 2.

Для вычисления молекулярного веса необходимо знать парциальный удельный объем V полиамида в метиловом спирте. Для нахождения этой величины была измерена плотность чистого растворителя и раствора полиамида (0,5%); вычисление парциального удельного объема производилось по формуй:

$$V = V_a\left[\frac{1}{m} - \frac{100}{p}\left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m}\right)\right],$$

где m — вес раствора в пикнометре; m_0 — вес растворителя; $\frac{p}{100} = \frac{gV_a}{m}$ — весовая доля вещества; g — концентрация в г/мл; $g = 0{,}005$ г/мл; V_a — объем пикнометра, равный 40 мл. В результате величина V_{20} оказалась равной 0,844.

В табл. 1 приведены результаты определения наиболее вероятных молекулярных весов для всех изученных фракций.

Нахождение функции распределения по константам седиментации для каждой фракции и для образца полимера в целом

Ультрацентрифуга дает нам для каждой фракции серию кривых $\frac{dc}{dx} = f(x)$, соответствующих разным моментам времени после начала осаждения. При рассмотрении кривых $\frac{dc}{dx} = f(x)$ мы убеждаемся в том, что они несколько несимметричны. Вследствие причин, о которых речь

будет ниже, граница в ходе седиментации размывается, т. е. кривая $\frac{dc}{dx} = f(x)$ имеет некоторую ширину. Поэтому область раствора, соответствующая началу кривой, находится под действием меньшей центробежной силы, чем область, соответствующая концу кривой.

Рассмотрим некоторую точку кривой, отстоящую на величину Δx от максимума распределения. Макромолекулы, соответствующие этой координате, движутся под действием центробежного ускорения $\omega^2 x'$, отличного от ускорения $\omega^2 x$, действующего в максимуме распределения. Дополнительная скорость Δv, приобретенная под действием этой дополнительной силы, будет относиться к скорости движения пика, как

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\omega^2 x' - \omega^2 x}{\omega^2 x} = \frac{\Delta x}{x}.$$

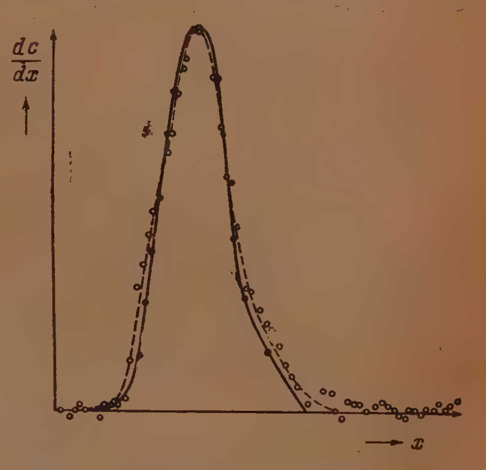
Считая в первом приближении расширение кривой, т. е. Δx (Δx — отступление от средней точки кривой), величиной, пропорциональной времени, получим для смещения, имевшего место вследствие неоднородности поля:

$$\varphi = {}^1/_2\, \Delta vt = {}^1/_2\, vt \frac{\Delta x}{x} = {}^1/_2\, \Delta x \frac{x - x_0}{x},$$

где x — координата центра кривой; $x - x_0$ — перемещение пика от начала опыта. Поправка составляет до $\pm 4\%$ от отступления от средней точки кривой Δx. Вводя поправку на ширину кривой, очевидно, надо соответственно изменить и ординаты всех точек кривой, чтобы площадь под кривой осталась неизменной:

$$\frac{dc}{dx} = \left(\frac{dc}{dx}\right)' \left(1 + \frac{x - x_0}{2x}\right).$$

Таким образом, все кривые приводятся к такому виду, какой они имели бы, находясь в однородном силовом поле. На фиг. 2 показана экспериментальная кривая до и после исправления. Поправка, хотя и невелика, но делает кривые симметричными относительно максимума распределения. В таком виде экспериментальные кривые могут быть приняты как исходные для расчетов.



Фиг. 2. Экспериментальная кривая седиментации: —○— до исправления; —●— после исправления на неоднородность поля ультрацентрифуги

Рассмотрим физические причины, вызывающие расширение седиментационного пика во времени. Очевидно, они могут быть двоякого характера: во-первых, это полидисперсность данной фракции, во-вторых, это диффузия молекул вблизи границы седиментации. Как раз для полиамидов с их относительно небольшим молекулярным весом и соответственно значительным коэффициентом диффузии диффузионное расширение будет величиной того же порядка, что и расширение вследствие полидисперсности. Поэтому здесь требуется детальный анализ явления.

Воспользовавшись фиг. 2, рассмотрим движение макромолекул вблизи границы седиментации относительно движения максимума распределе-

ния, для которого мы уже вычислили выше константу седиментации. Обозначим смещение макромолекулы относительно положения максимума через ξ. Очевидно, наша экспериментальная кривая (исправленная) может быть простым переносом начала координат превращена в функцию распределения макромолекул по смещениям, т. е. это будет:

$$\frac{dc}{d\xi} = f(\xi).$$

Эта функция получена нами из опыта. Смещение ξ складывается из двух статистически независимых величин: ξ_1 — диффузионного смещения макромолекул и ξ_2 — смещения вследствие статистического разброса размеров молекул внутри исследуемой фракции:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2.$$

Функция распределения по перемещениям ξ_1 известна из законов диффузии:

$$\frac{dc}{d\xi_1} = \varphi_1(\xi_1) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{\xi_1^2}{4Dt}}.$$

Конечно, внутри каждой фракции существует еще некоторый разброс констант диффузии D, но это дает лишь поправку второго порядка для функции распределения. Функция распределения по перемещениям ξ_2, т. е. $\frac{dc}{d\xi_2} = \varphi_2(\xi_2)$, это и есть искомая функция распределения полидисперсного вещества по константам седиментации. Так как перемещения ξ_1 и ξ_2 статистически независимы, то по законам статистики получим:

$$\frac{dc}{d\xi} = f(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x)\, \varphi_2(\xi - x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} Be^{-\frac{x^2}{4Dt}} \varphi_2(\xi - x)\, dx.$$

Таким образом, искомая функция $\varphi_2(\xi)$ находится решением интегрального уравнения типа Фредгольма, в левой части которого стоит известная нам функция $f(\xi)$, заданная графически (экспериментальная кривая). Это уравнение может быть решено различными методами в зависимости от вида функции f, но особенно просто оно решается, если эмпирическая функция $f(\xi)$ хорошо аппроксимируется функцией Гаусса, что и соответствует нашему случаю. На фиг. 3 изображена кривая Гаусса, на которую нанесены эмпирические точки для той же фракции, на примере которой мы демонстрируем методику расчета. Отчетливо видно, что экспериментальные данные хорошо укладываются на кривую Гаусса. Это же наблюдалось на большом количестве полученных нами экспериментальных кривых. Как будет показано в дальнейшем, этот факт есть следствие того, что внутри каждой фракции функция распределения по молекулярным весам выражается гауссовым распределением.

Обозначая $f(\xi) = Ae^{-\alpha^2\xi^2}$, а также $\varphi_1(\xi) = Be^{-\beta^2\xi^2} = Be^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}$, можно показать, что решением интегрального уравнения является также функция Гаусса, т. е. искомая $\varphi_2(\xi_2) = ce^{-\gamma^2\xi_2^2}$.

Путем простых алгебраических выкладок можно доказать эту теорему, а также найти соотношение между константами, характеризующими ширину распределения. Оказывается, что $\frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{\gamma^2}$, где α^2 — есть величина эмпирическая; ее можно найти, зная величину ξ у половины

высоты кривой. Тогда $\frac{1}{2} = e^{-\alpha^2 \xi^2_{1/2}}$, а $\alpha^2 = \frac{\ln 2}{\xi^2_{1/2}}$ и β^2 — есть $\frac{1}{4Dt}$; γ^2—характеризует искомую ширину функции распределения. Однако нам нужна функция распределения по константам седиментации, а не по смещениям ξ_2. Полагая, что искомая функция распределения по константам седиментации $\frac{dc}{ds} = Ke^{-\delta^2 (s-s_0)^2} = Ke^{-\delta^2 \Delta s^2}$, и вспоминая, что $\xi_2 = (s - s_0)\,\omega^2 xt$, находим, что $\gamma^2 = \frac{\delta^2}{(\omega^2 x)^2 t^2}$, и окончательно $\frac{1}{\alpha^2} = 4Dt + \frac{(\omega^2 x)^2}{\delta^2} t^2$; здесь δ^2 и есть искомая величина.

Теперь мы можем приступить к обработке экспериментальных кривых, соответствующих временам седиментации t_1, t_2, t_3 и т. д. Заметим, что для расчетов расширения фракции нельзя брать времена слишком малые, близкие к началу опыта, так как начало седиментации в ультрацентрифуге не очень определенно. В период разгона ротора имеет место перемешивание и лишь в какой-то момент возникает седиментация. Момент этот, как правило, не вполне совпадает с тем, когда ультрацентрифуга набрала полные обороты. Кроме того, в начальный период времени, когда седиментационная граница еще не отделилась от мениска, диффузия происходит лишь в одну сторону, т. е. с отражением от границы жидкости. Поэтому диффузионное расширение будет примерно вдвое меньше, чем рассчитанное для свободной диффузии. Со всеми этими осложнениями можно не считаться, если взять времена, не слишком близкие к началу эксперимента. Тогда для двух времен t_1 и t_2 можно написать разностное уравнение:



Фиг. 3. ——— – экспериментальная кривая седиментации; - - - —соответствующая кривая Гаусса

$$\frac{1}{\alpha_2^2} - \frac{1}{\alpha_1^2} = 4D(t_2 - t_1) + \frac{(\omega^2 x)^2}{\delta^2}(t_2^2 - t_1^2),$$

Из него и находится искомый параметр распределения δ^2.

Обычно вычисления проводятся для нескольких экспериментальных кривых. Разброс полученных значений δ^2 небольшой, далее находится средняя величина δ^2, характеризующая каждую фракцию. Следует отметить, что в приведенных рассуждениях не было допущено никаких элементов произвола. Основное интегральное уравнение выведено из основ статистики и может быть решено для самых различных экспериментальных зависимостей $\frac{dc}{d\xi} = f(\xi)$. То обстоятельство, что наши данные хорошо аппроксимируются функцией Гаусса, позволяет значительно упростить вычисления, но само по себе оно совершенно необязательно для проведения всей нашей схемы расчета. В табл. 3 приведены полученные константы седиментации s_0, ширина кривых распределения по константам седиментации для всех изученных фракций, а также δ^2 — величина, характеризующая кривую распределения $\frac{dc}{ds} = Ke^{-\delta^2 (s-s_0)^2}$.

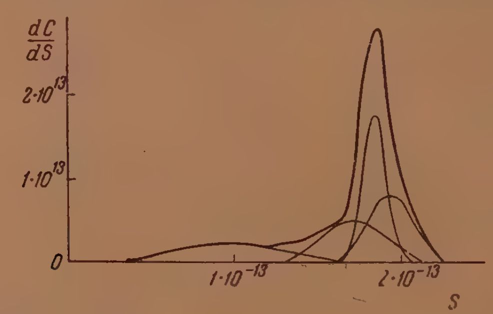
По этим данным на фиг. 4, 5 построены кривые распределения по константам седиментации.

Таблица 3

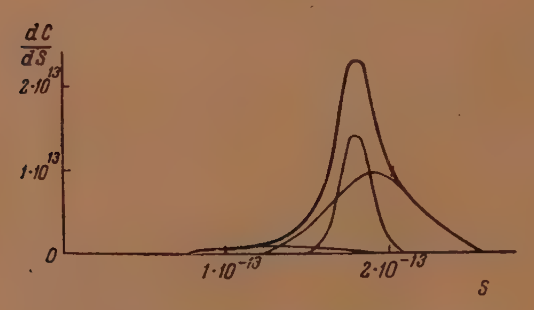
Экспериментальные данные функции распределения полиамидов по константам седиментации

№ полиамида	№ фракции	Весовая доля фракции	Константа седиментации $\cdot 10^{13}$	Ширина кривой распределения по константам седиментации $\cdot 10^{13}$	Величина, характеризующая кривую распределения $\delta^2 \cdot 10^{-26}$
1	1+2+3	0,801	2,1110	1,0000	69,00
	4	0,105	1,8900	0,2640	9,90
	5	0,094	1,5450	0,4670	3,14
2	1	0,280	1,9359	0,2270	13,39
	2+3	0,295	1,8407	0,0802	108,00
	4	0,240	1,7080	0,2240	13,75
	5	0,185	0,9979	0,3800	4,67
3	1+2	0,598	2,2750	0,0930	79,80
	3	0,317	2,0700	0,3000	7,67
	4	0,085	1,8090	0,3424	5,90
4	1	0,620	1,9070	0,3610	6,70
	2	0,330	1,7986	0,1120	55,30
	3	0,050	1,2930	0,2630	9,96
	2″	0,500	2,3155	0,0704	139,00
	1″	0,500	1,6470	0,3910	4,51

Здесь следует отметить, что получаемые путем осаждения фракции совершенно не отвечают основному требованию, которое ставит широко



Фиг. 4. Кривая распределения по константам седиментации образца полиамида № 1



Фиг. 5. Кривая распределения по константам седиментации образца полиамида № 4

распространенный метод построения дифференциальных и интегральных кривых распределения, а именно, что наименьший молекулярный вес

данной фракции должен быть больше наибольшего молекулярного веса предыдущей фракции. На этом основании следует сделать вывод, что метод построения интегральных и дифференциальных кривых распределения из данных фракционного осаждения не может считаться строгим.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод изучения функций распределения полимеров по константам седиментации, заключающийся в разделении полимера на ряд фракций, путем осаждения из раствора и последующего изучения каждой фракции в отдельности при помощи ультрацентрифуги и диффузии.

2. На примере ряда полиамидов показано, как можно получить для каждой фракции функцию распределения по константам седиментации путем исключения расширения седиментационной диаграммы, вносимого диффузией, из общего расширения границы седиментирующей фракции в ультрацентрифуге.

3. Благодаря тому что экспериментальные кривые для отдельных фракций, после их исправления на эффект неоднородности центробежного поля, хорошо аппроксимируются функцией Гаусса, все расчеты становятся чрезвычайно простыми.

4. Суммируя функции распределения, полученные для отдельных фракций с учетом относительного веса этих фракций, получаются функции распределения для целых образцов полимеров. Подобным методом были получены суммарные функции распределения для четырех образцов полиамидов с различной глубиной поликонденсации.

Институт высокомолекулярных соединений
и
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. P. O. Kinell, B. Rånby, Advances in colloid Science, 3, 1950, стр. 161.
2. The Svedberg, K. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1941.
3. O. Lamm, Dissertation, Uppsala, 1937.
4. П. А. Финогенов, ЖТФ. 21, 166 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

С. Е. БРЕСЛЕР, В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА, П. А. ФИНОГЕНОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

СООБЩЕНИЕ 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ И МЕХАНИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*

Переход к функциям распределения по молекулярным весам

Если известны константа седиментации и коэффициент диффузии, то нетрудно определить и молекулярный вес полимера, так как

$$s = \frac{M(1 - v\rho)}{f},$$

где M — молекулярный вес; v — парциальный удельный объем полимера; ρ — удельный вес растворителя; f — коэффициент трения, равный по закону Эйнштейна $f = \frac{RT}{D}$, откуда $M = \frac{RTs}{D(1 - v\rho)}$ (R — газовая постоянная). Нам известна константа седиментации для максимума распределения каждой функции и средняя весовая величина коэффициента диффузии, т. е. $\overline{D} = \frac{\int D dc}{\int dc}$, так как именно это среднее значение находится из экспериментальных кривых диффузии путем вычисления по методу моментов.

Легко показать, что в нашем случае, когда функция распределения по константам седиментации внутри каждой фракции представляет собой симметричную гауссову кривую, средняя величина коэффициента диффузии совпадает с коэффициентом диффузии для максимума распределения внутри каждой фракции. Распределение по константам седиментации:

$$\frac{dc}{ds} = Ke^{-\delta^2 (s - s_0)^2} \text{ (гауссова функция)},$$

где s_0 — наивероятнейшая константа седиментации внутри данной фракции. Мы можем перейти от этой функции к функции распределения по коэффициентам диффузии, вспомнив, что коэффициент диффузии есть однозначная функция константы седиментации: $D = f(s)$. Так как константы седиментации внутри фракции близки к s_0, то, разлагая функцию f в ряд вблизи $s = s_0$ и ограничиваясь первым членом, получим:

$$D - D_0 = \varkappa (s - s_0), \text{ где } \varkappa = \left(\frac{df}{ds}\right)_{s = s_0}.$$

Следовательно, и для функции распределения по коэффициентам диффузии в первом приближении справедлива функция Гаусса:

$$\frac{dc}{dD} = K'e^{-\varepsilon^2 (D - D_0)^2}.$$

* Настоящая работа является продолжением сообщения 1.

Таким же образом можно доказать, что функция распределения по молекулярным весам также выражается функцией Гаусса. Отсюда следует, что $D = D_0$, т. е. средний коэффициент диффузии в каждой фракции равен наиболее вероятному. Поэтому измеренные нами для разных фракций коэффициенты диффузии можно с достаточной точностью отнести к наиболее вероятным макромолекулам внутри фракции, для которых уже определена и константа седиментации. Значит, мы можем вычислить из этих данных вполне строго молекулярные веса.

На основании этих соображений, пользуясь найденными величинами констант седиментации и коэффициентов диффузии, мы вычислили величины молекулярных весов исследованных фракций полиамидов (табл. 1). Пользуясь полученными данными можно построить функциональную зависимость $s = \varphi(M)$ и $D = \varphi'(M)$. Однако более рационально представить эту зависимость в аналитической форме, воспользовавшись уравнением Дебая и Кирквуда [1]: $s = KM^n$ и $D = K'M^{1-n}$. Согласно уравнению Дебая, показатель степени n зависит от того, каковы гидродинамические свойства макромолекулы в растворе. Если растворитель свободно протекает через макромолекулу, т. е. она представляет собой изогнутую нить, то $n = 0$, т. е. седиментация перестает зависеть от молекулярного веса. Если же, наоборот, макромолекула представляет собой клубок, обтекаемый жидкостью, но для нее непроницаемый, то $n = 0{,}5$.

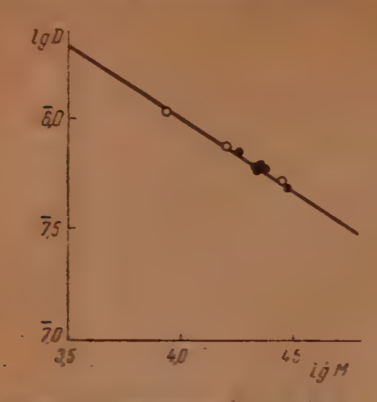
Таблица 1

Молекулярные веса полиамидов, определенные при помощи ультрацентрифуги

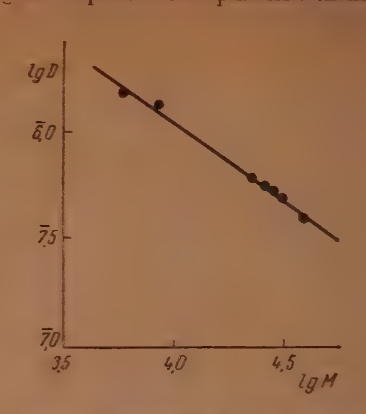
№ полиамида	№ фракции	Константа седиментации $\cdot 10^{13}$	Коэффициент диффузии $\cdot 10^7$	Молекулярный вес
1	1	2,2370	3,8720	40060
	2	2,1137	5,4470	28450
	3	2,8780	5,7620	22440
	4	1,8900	6,0720	22800
	5	1,5450	13,2360	8550
	1+2+3	2,1440	5,0000	31440
2	1	1,9359	4,8620	29190
	2	1,7790	5,9400	21960
	2+3	1,8407	5,8200	23200
	3	1,9200	6,2750	22430
	4	1,7080	7,1130	17600
	5	0,9979	23,5000	3110
3	1	2,5060	2,4310	75600
	1+2	2,2750	3,3760	49400
	2	2,2040	3,4660	46600
	3	2,0700	3,6000	42160
	4	1,7340	7,7870	16330
4	1	1,9070	5,0870	27500
	2	1,7986	6,0777	21700
	3	1,2930	10,8950	8700
	1″	1,6470	7,5850	15900
	2″	2,4070	3,0160	58510

Легко убедиться, что наши экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Дебая и Кирквуда. Для этого нужно отложить $\lg s$ в зависимости от $\lg M$, но удобнее это сделать для $\lg D$ и $\lg M$, так как разница между коэффициентами диффузии для разных фракций больше, чем между константами седиментации. Следует затем перейти путем пересчета от $D = K'M^{1-n}$ к $s = KM^n$, что легко сделать на основа-

нии известной зависимости между этими тремя величинами. Из фиг. 1, 2 и 3 видно, что зависимость $\lg D$ от $\lg M$ выражается прямыми линиями.

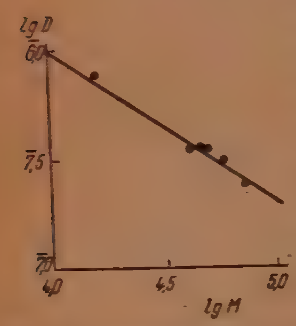


Фиг. 1. Зависимость $\lg D$ от $\lg M$: ○ — для полиамида 4; ● — для полиамида 1



Фиг. 2. Зависимость $\lg D$ от $\lg M$ для полиамида 2

Показатель степени у разных образцов немного различен, но всегда остается в пределах между 0,30 и 0,33, т. е. макромолекулы полиамидов ведут себя скорее как клубки, мало проницаемые для растворителя. Такое поведение полиамидов можно объяснить тем, что полиамидная цепь сохраняет в значительной степени гибкость благодаря значительному разбавлению пептидных связей метиленовыми группами.



Фиг. 3. Зависимость $\lg D$ от $\lg M$ для полиамида 3

Теперь можно легко пересчитать найденные выше функции распределения $\frac{dc}{ds} = f(s)$ на искомые функции распределения по молекулярным весам $\frac{dc}{dM} = \varphi(M)$, так как $\frac{dc}{dM} = \frac{dc}{ds} \cdot \frac{ds}{dM} = \frac{dc}{ds} K \cdot n \cdot M^{n-1}$. При помощи этой формулы мы произведем пересчет опытных данных. Полученные зависимости $D = K'M^{1-n}$ и $s = KM^n$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

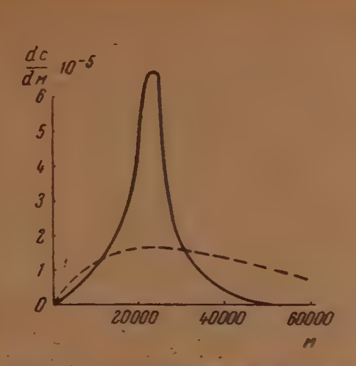
Зависимости между коэффициентом диффузии (D), константой седиментации (s) и молекулярным весом для полиамидов

№ полиамида	D	s	ds/dM
1+4	$7,68 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,7}$	$9,657 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,3}$	$2,897 \cdot M^{-15} \cdot M^{-0,7}$
2	$4,842 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,67}$	$6,604 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,33}$	$2,179 \cdot 10^{-15} \cdot M^{-0,67}$
3	$5,129 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,68}$	$6,996 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,32}$	$2,239 \cdot M^{-15} \cdot M^{-0.6}$

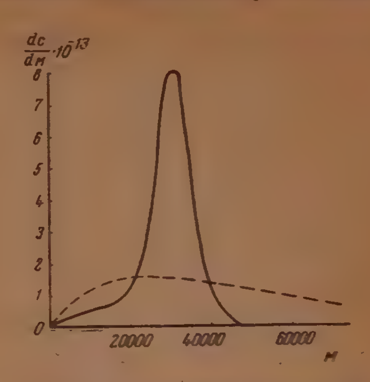
На фиг. 4, 5 и 6 изображены окончательные функции распределени всех изученных нами образцов по молекулярным весам.

Для выяснения концентрационной зависимости констант седимента ции и коэффициентов диффузии были поставлены специальные опыть

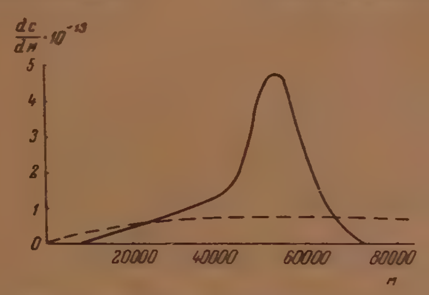
Выяснено, что для изученных нами полимеров концентрационная зависимость незначительна и не может сказаться сколько-нибудь заметно на



Фиг. 4. Экспериментальная кривая распределения по молекулярным весам для полиамида 1



Фиг. 5. Экспериментальная кривая распределения по молекулярным весам для полиамида 2



Фиг. 6. Экспериментальная кривая распределения по молекулярным весам для полиамида 3

результатах исследования. Поэтому все измерения проводились нами при стандартной концентрации полимера, равной 0,5%.

О механизме линейной поликонденсации и теоретической функции распределения по молекулярным весам

На основе полученных нами результатов можно построить правильное представление о механизме реакции линейной поликонденсации. В настоящее время существуют два взгляда на механизм реакции линейной поликонденсации. Один из них, широко распространенный в американской литературе, был высказан Флори [2], второй — одним из нас [3].

Флори рассматривает процесс линейной поликонденсации как ступенчатую реакцию бифункциональных молекул, считая, что присоединение мономерной молекулы к любым свободным функциональным группам (в случае полиамида — это карбоксильная и амино-группы) имеет одну и ту же вероятность, независимо от того, относится ли эта свободная группа к другой мономерной молекуле или является концевой группой полимерной цепи. Далее, Флори рассматривает уже образовавшиеся полимерные макромолекулы как нечто весьма прочное, способное лишь к дальнейшему росту по мере возрастания глубины реакции. Выведенная Флори на основании этих предположений функция распределения по молекулярным весам имеет следующий вид:

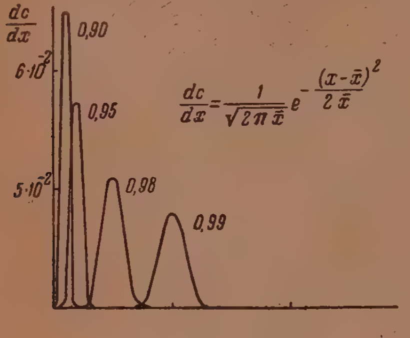
$$\frac{dc}{dx} = w_x = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

где w_x — весовая фракция молекул с коэффициентом полимеризации x; p — вероятность израсходования функциональных групп (степень завершенности реакции). Очевидно, что в таком случае в каждый данный момент число молекул всевозможных размеров, содержащихся в продукте реакции, выражается так: $N = N_0\,(1 - p)$, где N_0 — число мономерных молекул. Число молекул, имеющих коэффициент полимеризации, равный «x», будет:

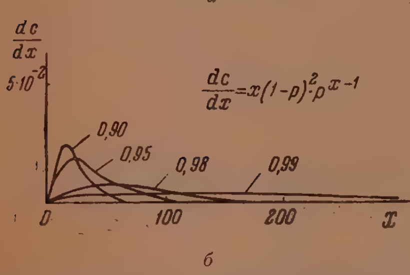
$$N_x = N_0\,(1 - p)\,p^{x-1}.$$

Характерной особенностью предложенной Флори теории является то, что с углублением поликонденсации функция распределения по молекулярным весам все более расширяется, как это видно из фиг. 7*б*. Это значит, что полидисперсность полимеров чрезвычайно возрастает с ростом их молекулярного веса.

Другая точка зрения на механизм реакции линейной поликонденсации была выдвинута одним из нас [3] и обоснована многочисленными исследованиями. Основными ее отличиями являются следующие два обстоятельства: во-первых, признание главной роли обменных, по большей части деструктивных, реакций между молекулами полимера и мономера, а также между молекулами полимеров различных степеней полимеризации; во-вторых, учет того, что вероятность деструкции макромолекул прямо пропорциональна их величине, т. е. их молекулярному весу. Способность макромолекул к деструкции была установлена на большом числе примеров реакции ацидолиза, аминолиза полиамидов [4, 5], ацидолиза и алкоголиза полиэфиров, а также на реакциях обмена полиэфиров [6] путем исследования полиамидоэфиров и на других примерах. Все эти обменные реакции в большинстве случаев являются деструктивными и приводят к разрыву уже образовавшихся макромолекул на более короткие, причем чем больше молекула, тем больше в ней связей, могущих разрываться, и поэтому тем больше склонность такой молекулы к деструкции. Поэтому в первую очередь деструктируются наиболее длинные макромолекулы.



а



б

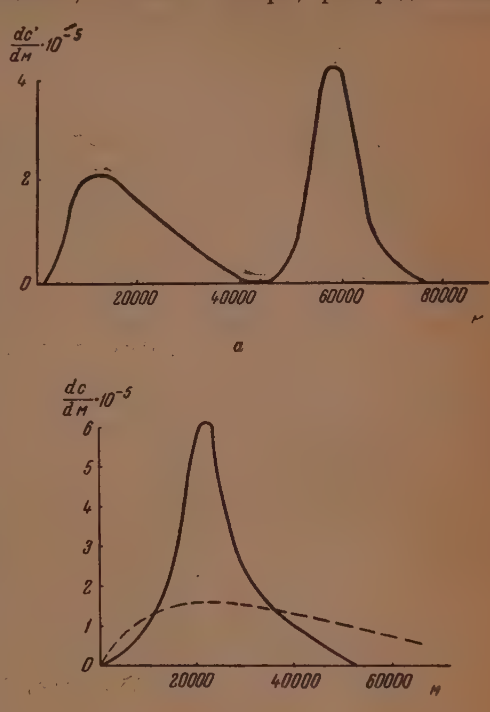
Фиг. 7. Кривые распределения по молекулярным весам для разных степеней завершенности реакции; *а* — рассчитанные на основании предлагаемой теории; *б* — рассчитанные на основании теории Флори

Наличие этих многочисленных обменных реакций приводит к тому, что происходит непрерывная перетасовка звеньев в полимерных молекулах и в конце концов наступает статистически равновесное распределение по молекулярным весам, которому соответствует наибольшая вероятность, или энтропия. Ясно, что функция распределения по молекулярным весам в этом случае будет совершенно иной, чем по теории Флори. Ряд данных такого характера уже был получен при исследовании полидисперсности полиамидов и полиэфиров путем фракционного осаждения из растворов [7,8]. Однако наиболее надежные результаты получены при помощи ультрацентрифуги, являющейся совершенным прибором для изучения полидисперсности высокомолекулярных соединений.

На фиг. 4, 5 и 6 приведены кривые распределения трех полиамидов,

№ 1, 2 и 3, найденные нами на опыте, и для сравнения пунктиром изображены кривые распределения для соответствующих степеней завершенности реакции, вычисленные по теории Флори. Как видно, имеется весьма большое отличие между ожидаемым, согласно Флори, распределением и наблюдаемым на самом деле, что следует рассматривать как решающий довод против теории Флори.

Наши результаты показывают еще раз весьма убедительно наличие деструктивных реакций и их большую роль в процессе поликонденсации, как это видно на примере полиамида № 4. Этот полиамид был получен нагреванием смеси двух фракций с мол. в. 15 000 и 58 000. На рис. 8 показано молекулярно-весовое распределение для этих фракций до нагревания и распределение полиамида, образовавшегося после нагревания смеси этих фракций. Отчетливо видно то большое изменение, какое произошло в распределении в результате взаимодействия двух фракций между собой. Важно отметить также большое сходство, какое наблюдается в распределении этого полиамида, полученного не совсем обычным путем, и остальных трех полиамидов, которые были получены нормальным способом из соответствующих низкомолекулярных исходных веществ. Совершенно ясно, что это явление осуществляется лишь в результате обменных деструктивных реакций.



Фиг. 8. Кривые распределения по молекулярным весам: *а* — для двух фракций смешанного полиамида; *б* — для них же после совместного нагревания

Чтобы знать, чего следует ожидать на основании более правильной точки зрения на механизм процессов поликонденсации, мы выведем новую формулу для функции распределения в случае полного статистического равновесия в реакции поликонденсации. Так как мы всегда можем рассмотреть такую последовательность вторичных реакций (при данной степени завершенности реакции «p»), когда любое мономерное звено перешло из произвольного положения в одной полимерной цепи в произвольное положение в другой цепи, то задача эквивалентна классической задаче теории вероятности о распределении N_0 шаров (звеньев цепи) по N ящикам (макромолекулам), причем все события (т. е. попадания шаров в тот или иной ящик) независимы друг от друга. Как известно, функция распределения в этом случае получится следующая: обозначая через N_x число ящиков, в которых имеется x шаров (или число макромолекул x-меров), получим:

$$w_x = N_x x = \frac{x\left(\frac{N_0}{N}\right)^x}{x!} e^{-\frac{N_0}{N}} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\bar{x}}},$$

где x — коэффициент полимеризации; w_x — весовая фракция x-меров; $\bar{x}$ — средний коэффициент полимеризации полученного полимера, равный: $\bar{x} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$. Следовательно, функция распределения выражается гауссовой кривой, полуширина которой, измеренная по середине высоты, будет равна:

$$\Delta x = (x - \bar{x})_0 = \sqrt{2 \cdot \ln 2 \cdot \bar{x}} \approx \sqrt{1{,}4\bar{x}}$$

Подобные кривые, рассчитанные для разных p от 0,9 до 0,99, нанесены на фиг. 7*а*. Мы видим, что они действительно совершенно отличны от кривых Флори. По мере углубления процесса поликонденсации ширина распределения в этом случае растет сравнительно слабо, как $\sqrt{\frac{1}{1-p}}$.

В табл. 3 приведены экспериментально найденные коэффициенты пропорциональности, рассчитанные как

$$K = \frac{\Delta M_{\text{эксп.}}}{\sqrt{\bar{x}} \cdot 113} = \frac{\Delta x_{\text{эксп.}}}{\sqrt{\frac{1}{1-p}}},$$

где $\Delta M_{\text{эксп.}}$ — полуширина экспериментальной кривой распределения по молекулярным весам у половины высоты; 113 — вес основного полимера.

Таблица 3

Соотношение между экспериментальной полушириной кривой распределения по молекулярным весам и рассчитанной на основании предложенной формулы

№ полиамида	Степень завершенности реакции «p»	Средний коэффициент полимеризации $\bar{x}$	Корень из среднего коэффициента полимеризации $\sqrt{\bar{x}}$	Полуширина экспериментальной кривой, распр. по мол. в.	Коэффициент пропорциональности K
2	0,99380	161	12,6	4200	2,95
1	0,99540	217	14,8	5000	2,99
4	0,99690	322	18,0	6400	3,14

Коэффициент пропорциональности K практически может считаться постоянным для всех трех степеней завершенности реакции. Таким образом, как и предсказывает теория для статистически равновесного распределения, ширина кривой растет пропорционально корню из среднего коэффициента полимеризации образца. Вместе с тем, абсолютное значение коэффициента K примерно в 2,5 раза больше, чем рассчитанное по теории. Это свидетельствует о том, что между ближайшими звеньями полиамидной цепи существует определенная корреляция, т. е. что каждое звено в отдельности не может независимо от других занять любое положение в любой макромолекуле. Один из источников подобной корреляции ясен.

Дело в том, что вслед за диамином должна непременно следовать дикарбоновая кислота, следовательно, корреляция двух соседних звеньев очевидна. Предположим, что корреляция распространяется на ν соседних звеньев. Математически это означает, что величина элементарного звена как бы выросла в ν раз, а общее их число уменьшилось соответственно в ν раз. Следовательно:

$$K = \frac{\Delta M_{\text{эксп.}}}{\sqrt{\frac{\bar{x}}{\nu} \cdot 113\,\nu}} = \frac{\Delta M_{\text{эксп.}}}{\sqrt{\bar{x}\nu} \cdot 113}.$$

Для того чтобы данные опыта удовлетворяли теоретической зависимости, по которой $K = \sqrt{2 \ln 2} \approx 1{,}2$, необходимо выбрать $\sqrt{\nu} = 2{,}5$,

т. е. $\nu \approx 6$. Тот факт, что величина ν больше двух и притом одинакова у всех изученных нами полиамидов, дает указание на то, что в смешанном полимере есть некоторая закономерность в чередовании различных мономерных звеньев.

Рассмотрим еще так называемый коэффициент полидисперсности образца $\frac{M_в}{M_ч}$, где M — средний весовой молекулярный вес, $M_ч$ — средний численный молекулярный вес. С ростом завершенности реакции $\frac{M_в}{M_ч}$ убывает, как показывает эксперимент, и стремится к единице. Тот же вывод следует и из развитой нами теории равновесного распределения. Коэффициент полидисперсности, по Флори, наоборот, должен нарастать по мере увеличения среднего молекулярного веса продукта и стремиться к двум.

Таким образом, результаты данного исследования находятся в прямом противоречии с выводами теории, рассматривающей поликонденсацию как простое ступенчатое нарастание цепи. Из наших данных следует, что процесс поликонденсации протекает как сложная система деструктивных и синтетических реакций, в ходе которых имеет место непрерывное взаимодействие растущих молекул полимера между собой и с молекулами исходных веществ. В итоге получается молекулярно-весовое распределение, близкое к равновесному.

ВЫВОДЫ

1. Определены константы седиментации и коэффициенты диффузии четырех образцов полиамидов в ультрацентрифуге.
2. На этих примерах разработана достаточно строгая методика определения функции распределения полимеров по молекулярным весам.
3. Полученные на опыте функции распределения сравнены с теоретической кривой, вычисленной на основании теории Флори, и показана несостоятельность этой теории.
4. Полученные результаты объяснены как следствие наличия в процессе поликонденсации обменных и деструктивных реакций между молекулами полимера, а также между молекулами полимера и мономера, приводящие к тому, что функция распределения получается достаточно узкой.
5. Показано несовершенство общепринятых приемов фракционирования полимеров и определения их распределения осаждением из растворов.
6. Сделан вывод, что полиамиды в растворе ведут себя как слабо проницаемые компактные клубки, что свидетельствует о значительной гибкости их цепей.

Институт высокомолекулярных соединений
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Kirkwood, J. Risemann, J. Chem. Phys. 16, 565 (1948); P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys. 16, 573 (1948).
2. P. J. Flory, Chem. Rev. 39, 137 (1946).
3. В. В. Коршак, Усп. хим. 21, 121, 1952.
4. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН 48, 36, 1945
6. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 1, 140.
7. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 58, 909 (1949).
8. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН 57, 357 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Исследование процессов полимеризации винилалкиловых эфиров представляет значительный интерес по той причине, что эти соединения составляют большую группу полимеризующихся веществ, обладающих повышенной реакционной способностью. Большая химическая активность этих соединений зависит от наличия двойной связи, расположенной в непосредственной близости с эфирным кислородом [1]. Благодаря такому строению свойства двойной связи простых виниловых эфиров резко отличаются от характера кратных связей многих соединений, которые объединяются общим понятием — производные этилена. Особенно наглядно проявляется повышенная реакционная способность винилалкиловых эфиров при исследовании ионных процессов полимеризации и сополимеризации [2].

Простые виниловые эфиры являются примером соединений, реагирующих и по ионному и по свободнорадикальному механизму [3]. В зависимости от характера катализаторов, применяемых при процессах полимеризации винилалкиловых эфиров, осуществляется ионный или радикальный механизм процесса. Ряд катализаторов: минеральные кислоты, хлориды металлов, галоиды [4, 5, 6, 7] вызывают полимеризацию простых виниловых эфиров, протекающую по ионному механизму [3]. Ход процесса определяется свойствами катализатора и соответствующей температурой.

Как показали наши предыдущие исследования, процессы полимеризации при каталитическом действии $FeCl_3$, HCl наиболее гладко протекают при температуре, близко лежащей к точке кипения винилового эфира [8].

В связи со сказанным можно допустить, что при температуре кипения винилового эфира происходит распад промежуточного комплекса (I) с образованием активной молекулы винилового эфира (II), которая дает начало растущей полимерной цепи (III) [9]:

$$CH_2=CHOR + HCl \rightarrow CH_2=CHOR\cdot HCl. \qquad (I)$$

$$CH_2=CHOR\cdot HCl \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOR + Cl^-. \qquad (II)$$

$$CH_3\overset{+}{C}HOR + n\,CH_2=CHOR \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}[CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}]_{n-1}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}-. \qquad (III)$$

Обрывы ионной полимерной цепи могут совершаться различными путями. В литературе имеются указания [10], что обрыв полимерных цепей может иметь место под влиянием следов примеси, например спиртов.

Нами уже отмечалось значение степени чистоты винилалкиловых эфиров при процессах полимеризации [11]. Основными веществами, загрязняющими винилалкиловые эфиры, служат спирты — исходные продукты

при получении виниловых эфиров. Спирты, присутствуя в исходных виниловых эфирах, участвуют в обрыве цепей и приводят к образованию низкомолекулярных соединений. Кроме того, спирты легко реагируют с исходными винилалкиловыми эфирами и образуют ацетали [12]. Однако изучением состава и строения образующихся ацеталей не ограничивается выяснение роли спиртов в процессе полимеризации. В связи с этим мы и предприняли настоящее исследование для дальнейшего уточнения действия спиртов, которые вносились в реакционную смесь на разных отрезках времени при полимеризации.

В настоящей работе был исследован процесс превращения смесей: винилбутиловый эфир-бутанол. Прежде всего изучалась смесь указанных компонентов, содержащая 92% винилбутилового эфира и 8% бутилового спирта, являющаяся постоянной азеотропной смесью [13]. При исследовании химических превращений таких смесей большой интерес представляла возможность получения воспроизводимых результатов. Для этого был проведен ряд опытов, в которых соблюдались стандартные условия процесса, и, далее, выявлялись свойства полученных продуктов путем определения их вязкости (1 г вещества в 100 мл бензола), коэффициента преломления и молекулярного веса В результате проведенной работы удалось получить во всех опытах продукты, весьма близкие по своим константам (табл. 1).

Дальнейшая обработка полученных продуктов показала, что в смеси реакции протекают по нескольким направлениям и, в конечном итоге, приводят к образованию, по крайней мере, следующих веществ: диалкилового ацеталя и полимера. Полимер, полученный в результате превращения азеотропной смеси, путем фракционирования удалось разделить на две фракции, существенно отличающиеся друг от друга по степени полимеризации (табл. 2). Молекулярный вес даже более высокомолекулярной первой фракции значительно ниже молекулярного веса полимера, получающегося при полимеризации очищенного винилбутилового эфира [14]. Это обстоятельство указывает на то, что при полимеризации азеотропной смеси присутствующий в реакционной среде бутанол обуславливает обрыв процесса полимеризации.

Особенно наглядно роль бутилового спирта в образовании ацеталей и в обрыве процесса полимеризации выявлена в опытах, в которых бутанол вносился в реакционную среду в различные моменты по ходу полимеризации. В зависимости от стадии процесса полимеризации, что установлено соответствующим коэффициентом преломления, прибавление бутилового спирта резко препятствует образованию высокомолекулярных продуктов (табл. 4).

Течение всех вышеописанных реакций может быть представлено следующими схемами:

$$а)\quad CH_2=CHOR + ROH = CH_3-CH(OR_2);$$

$$б)\quad CH_2=CHOR + \overset{+}{H} \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOR + n\,CH_2=CHOR \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3\underset{OR}{\underset{|}{C}H}\,[CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}]_{n-1}-CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}\rightarrow;$$

$$в)\quad CH_3-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}\,[CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}]_n-CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}- \xrightarrow{ROH} CH_3-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}\,[CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{C}H}]_n-CH_2-CH\,(OR)_2.$$

Но, кроме того, оказалось, что процессы полимеризации винилалкиловых эфиров, содержащих в качестве примесей те или другие спирты, еще более сложны, чем это представлено указанными схемами. В последних не учитывается то, что в реакционной среде появляется весьма

активный новый продукт — ацеталь соответствующего спирта. Как мы предполагаем, это соединение обладает подвижным водородом, благодаря которому легко могут осуществляться реакции в следующем направлении:

$$CH_3-CH(OR)_2+CH_2=CHOR\xrightarrow{FeCl_3}CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown OR}}$$

где R — соответствующий алкил.

$$CH_3\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_4H_9}{\diagdown OC_4H_9}}$$

— 1, 1, 3-трибутоксибутан, наряду с ацеталем, был выделен нами при процессе превращения смеси: винилбутиловый эфир-бутанол, содержащий на 1 моль эфира 0,5 моля бутилового спирта. При этом процессе образовался также весьма низкомолекулярный полимер, имеющий молекулярный вес 564.

Синтез 1,1,3-трибутоксибутана при взаимодействии ацеталя и винилалкилового эфира весьма интересен, так как, развивая дальше мысль о реакции между 1,1,3-трибутоксибутаном и винилалкиловым эфиром, можно предположить постепенное нарастание цепи, происходящее следующим путем:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown OR}}+CH_2=CHOR\xrightarrow{FeCl_3}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown OR}};$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown OR}}+CH_2=CHOR\xrightarrow{FeCl_3}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown OR}}\ \text{и т. д.},$$

т. е. цепь увеличивается в результате ступенчатой полимеризации. Однако здесь не исключена возможность и второго механизма нарастания цепи, представленного в работе Хоглина и Хирша [15] следующей схемой:

$$\begin{array}{l} \quad\ \ R_1 \quad \diagup OR_3 \\ \quad\ \ | \\ H-CHCH \\ \quad\ \ | \quad \diagup\ OR_3 \longrightarrow R_1CH_2\overset{\displaystyle OR_3}{\overset{|}{C}}HCHR_2CH(OR_3)_2, \\ \quad\ \ \downarrow \ \diagup\ \diagdown\ \ \downarrow \\ H-C=\ CHOR_3 \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ R_2 \end{array}$$

где R_1 и R_2 могут быть атомами гидрогена или алкилрадикалами; R_3 — алкилрадикал.

Можно также допустить, что низкомолекулярный полимер, выделенный при описанном процессе превращения, мог образоваться следующими двумя путями: 1) ионной цепной полимеризацией; 2) ступенчатой полимеризацией. По молекулярному весу он соответствует 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктану.

Высказанные предположения, а также экспериментальное доказательство истинного механизма описанных реакций служат предметом дальнейших наших исследований.

Образование 1,1,3-триалкоксибутанов описано в работе Хоглина и Хирша [15], но в их сообщении не дана характеристика 1,1,3-трибутоксибутана, вещества, которое было нами выделено при процессе превращения смеси: 1 моль винилбутилового эфира, 0,5 моля бутанола, и поэтому в данной работе был проведен специальный синтез 1,1,3-трибутоксибутана.

Таким образом, установлено, что в ходе процесса полимеризации, если винилалкиловые эфиры содержат примесь спиртов, роль последних важна и многогранна. Благодаря наличию спирта в реакционной среде могут протекать разнообразные химические реакции, которые резко влияют на состав и свойства конечных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные продукты. Исходные вещества с целью очистки подвергались следующей обработке:

а) Бутанол промывался разбавленной серной кислотой и раствором бисульфита натрия и кипятился 1,5 часа с 20%-ным раствором едкого натра. После этого спирт промывался водой, сушился над поташом, а затем над окисью бария и перегонялся в колбе с елочным дефлегматором [16]. Очищенный таким путем бутанол обладал следующими константами: т. кип. 117,6° (760 мм); n_D^{20} 1,3995; d_4^{20} 0,8100; η 2,816 сантипуаз.

б) Винил-н.бутиловый эфир очищался путем промывания технического продукта пятикратно равными объемами воды; затем эфир сушился и обрабатывался металлическим натрием. После этого эфир разгонялся и в опыт бралась фракция с т. кип. 93,5° и следующими константами: n_D^{20} 1,4020; d_4^{20} 0,7795; η 0,439 сантипуаз.

На основе указанных компонентов приготовлялись две смеси: 1) азеотропная, имеющая в своем составе 92% винил-н. бутилового эфира и 8% бутанола, и 2) смесь, в которой на 1 моль винил-н. бутилового эфира приходилось 0,5 моля бутилового спирта.

в) В качестве катализатора употреблялся 5%-ный раствор хлорного железа в абсолютном бутиловом спирте.

2. Изучение превращения азеотропной смеси: винил-н.бутиловый эфир — бутиловый спирт. Реакция проводилась в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником. В колбу наливалось 100 г азеотропной смеси, которая нагревалась до 95—97°. При этой температуре в смесь вносился катализатор небольшими порциями (0,04 г). При внесении каждой порции катализатора отмечался подъем температуры реакционной смеси. Катализатор прекращали добавлять в тот момент, когда при его внесении не наблюдалось подъема температуры, что свидетельствовало о завершении реакции. В общей сложности в течение опыта давалось 0,24 г катализатора. Продолжительность опыта — 2 часа. Последующими опытами (табл. 1, опыт 4) показано, что на конечный результат процесса не оказывает влияния уменьшение всего количества катализатора до 0,06 г при условии одновременности его подачи и увеличении продолжительности реакции до 4 час.

При соблюдении вышеописанных условий удалось получить во всех опытах продукты, весьма близкие по своим константам (табл. 1).

Таблица 1

Константы продуктов, полученных в процессе превращения азеотропной смеси: винил-н. бутиловый эфир—бутанол

№ опыта	n_D^{20}	d_4^{20}	Вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл бензола в сантипуазах	Выход в %
1	1,4455	0,9043	0,676	95
2	1,4460	0,9048	0,676	94
3	1,4455	0,9038	0,676	96
4	1,4460	0,9045	0,676	95

Вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл бензола определялась в вискозиметре Оствальда при 20°.

Продукты реакции подвергались вакуумной разгонке, а высокомолекулярные продукты — соответствующей очистке. При вакуумной разгонке 50 г выделенного продукта были получены следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 68° (8 мм), 7 г
Остаток 41 г

Повторной разгонкой фракции I из колбы с елочным дефлегматором при обыкновенном давлении выделено вещество со следующими константами: т. кип. 185—186 (760 мм); n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8255. Литературные данные [11]: т. кип. 184—185° (760 мм); n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8267.

Приведенные константы указывают, что вещество является дибутилацеталем, полученным уже неоднократно. Остаток — полимер светложелтого цвета, непереосажденный, имел следующие константы: n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9287; η 0,684 сантипуазы; M 1439.

Полученный полимер в дальнейшем подвергался переосаждению. 30 г полимера растворялось в 120 мл серного эфира. Раствор фильтровался и к нему добавлялось 240 мл этилового спирта. Однако осаждения полимера при этом не наблюдалось. Затем к раствору осторожно приливалось 30 мл дистиллированной воды. После этого наступало резкое помутнение раствора и постепенно выделялся полимер. Последний был отделен от растворителей, которые затем подвергались разгонке. После отгонки растворителей была получена вторая фракция полимера. Для дальнейшей очистки полученных фракций полимера они подвергались вакуумированию в течение 6 час. при температуре 90—100° и остаточном давлении 15 мм. Характеристика полученных фракций дана в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика фракций полимеров, полученных в результате преосаждения

№ фракции	Молекулярный вес, определенный криоскопич. методом в бензоле	n_D^{20}	Вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл бензола в сантипуазах	Выход в %
1	2112	1,4600	0,701	74
2	682	1,4500	0,653	18

3. Исследование условий обрыва процессов полимеризации винил-н. бутилового эфира путем прибавления бутилового спирта в ходе полимеризации. В опытах применялась методика, описанная в п. 2. Предварительно проводилось наблюдение за течением процесса полимеризации по изменению коэффициента рефракции реакционной смеси. Для этого показатель преломления смеси определялся в течение опыта через каждые 20 мин. Результаты наблюдения представлены в табл. 3.

В ходе этих исследований мы избрали четыре исходных момента для прибавки бутанола, именно, когда смесь достигала следующих показа-

телей 1,4120; 1,4220; 1,4320; 1,4420. В каждом опыте, как только смесь достигала нужного коэффициента рефракции, в реакционную среду вносился бутиловый спирт в количестве 74 г. После этого опыт продолжался еще 2 часа.

Полученные продукты были подвергнуты вакуумной разгонке, при которой в основном выделялось две фракции: одна с т. кип. 41—43° (15 мм), вторая с т. кип. 80—82° (15 мм). После разгонки в колбе оставались высокомолекулярные продукты. Дальнейшими разгонками полученных фракций достигнуто выделение двух веществ. Первое имело следующие константы: т. кип. 117—118° (760 мм); n_D^{20} 1,3990; d_4^{20} 0,8106; литературные данные [13]: т. кип. 117,6—117,7°; n_D^{20} 1,3997; d_4^{20} 0,8095; что идентифицирует его с бутиловым спиртом.

Второе вещество имело: т. кип. 185—186° (760 мм); n_D^{20} 1,4087, d_4^{20} 0,8262.

Указанные константы соответствуют $CH_3CH(OC_4H_9)_2$—дибутилацеталю [12]. Все данные, полученные в результате проведенных опытов, суммированы в табл. 4.

Таблица 3

Изменение коэффициента рефракции реакционной смеси в ходе процесса полимеризации винил-н.бутилового эфира

Температура реакционной среды в °С	n_D^{20}	Примечание
97	1,4060	Измерение коэффициента рефракции производилось через каждые 20 мин. По окончании опыта полученный полимер имел n_D^{20} 1,4560
97	1,4080	
97	1,4120	
97	1,4220	
97	1,4320	
104	1,4420	
104	1,4480	
104	1,4520	
104	1,4540	
104	1,4560	
97	1,4560	

Таблица 4

Характеристика продуктов, полученных при обрыве процесса полимеризации бутиловым спиртом

№ опыта	n_D^{20} реакционной смеси, при которой был влит бутанол	Количество веществ, полученных при разгонке (в %)			Коэффициент рефракции полученных полимеров
		бутанол	дибутилацеталь	полимер	
1	1,4120	26,5	59	11,5	1,4165
2	1,4220	33,2	44,5	17,4	1,4360
3	1,4320	34,6	39,2	20,2	1,4520
4	1,4420	36,5	30,7	30,2	1,4580

4. Изучение превращения смеси: 1 г-мол·винил-н.бутилового эфира — 0,5 г-мол. бутилового спирта. В опытах исследовались смеси, содержащие на 100 г винил-н. бутилового эфира 37 г бутанола. Опыты проводились по методике, описанной в п. 2. По окончании опытов получались низковязкие продукты светложелтого цвета. При разгонке под вакуумом 50 г вышеуказанного продукта получено:

Фр. I, т. кип. 68—72° (8 мм), 29,5 г
Фр. II, т. кип. 75—135° (8 мм), 0,4 г
Фр. III, т. кип. 135—138° (8 мм), 5,5 г
Остаток 13,8 г

Очищенная путем повторной разгонки фракция I имела следующие константы: т. кип. 186—187° (760мм); n_D^{20} 1,4088; d_4^{20} 0,8258. Из констант следует, что это — дибутиловый ацеталь [12].

Фракция III подвергалась вторичной перегонке под вакуумом. При этом собирался продукт, кипящий в пределах 137—138° (8 мм), имеющий следующие константы: n_D^{20} 1,4259; d_4^{20} 0,8661; найдено *MR* 81,04; вычислено для $C_{16}H_{34}O_3$ *MR* 81,017.

Найдено: *M* 266
$C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено: *M* 274

Найдено %: C 69,76, 69,60; H 12,45; 12,38
$C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено: %: C 70,00 H 12,49

На основании этих данных приходим к выводу, что это вещество является 1,1,3-трибутоксибутаном

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OC_4H_9 \end{matrix}$$

Остаток в колбе, не переосажденный, имел следующие константы: n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,9073; *M* 564; η 0,646 сантипуаз. Он являлся низкомолекулярным полимером винил-н. бутилового эфира.

5. Синтез 1,1,3-трибутоксибутана. К 174 г дибутилового ацеталя (1 г-мол) добавлялось 4 г 5%-ного раствора хлорного железа в бутаноле. Смесь при размешивании нагревалась в колбе на водяной бане до 48° и затем в нее по каплям добавлялось 50 г винил-н.бутилового эфира (0,5 г-мол). Скорость подачи регулировалась так, чтобы температура смеси держалась в пределах 48—50°. После добавления эфира опыт продолжался еще час. Затем катализатор нейтрализовался безводным порошкообразным углекислым натрием (5 г). Смесь перемешивалась в течение 3 час. После этого смесь фильтровалась. В результате опыта получилось 215 г бесцветной жидкости. При разгонке под вакуумом выделено:

Фр. I, т. кип. 40—70° (8 мм), 130 г
Фр. II, т. кип. 80—140° (8 мм) (главная масса 138°), 62 г
Фр. III, т. кип. 145—195° (8 мм), 10 г
Остаток 7 г

Очищенная путем повторной разгонки фракция I имела следующие константы: т. кип. 184—185° (754 мм); n_D^{20} 1,4084; d_4^{20} 0,8270. Следовательно, она являлась дибутиловым ацеталем [12].

Фракция II при повторной разгонке имела следующие константы: т. кип. 137—138° (8 мм); n_D^{20} 1,4255; d_4^{20} 0,8655; найдено *MR* 81,02; вычислено для $C_{16}H_{34}O_3$ *MR* 81,017.

Найдено: *M* 269,9
$C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено: *M* 274

Найдено %: C 70,09; 70,33; H 12,57; 12,49
$C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено %: C 70,00; H 12,49

Указанные константы вполне подтверждают идентичность фракции II с 1,1,3-трибутоксибутаном, выделенными при полимеризации смесей: винил-н.бутиловый эфир-бутанол.

В данной работе фракция III и остаток не исследовались.

ВЫВОДЫ

1. В процессе превращения смесей: винилбутиловый эфир—бутанол, выделены три вещества: дибутиловый ацеталь, 1,1,3-трибутоксибутан и полимер.

2. Получены две фракции полимера, охарактеризованные по молекулярному весу, вязкости бензольного раствора и коэффициенту рефракции.

3. Установлено, что степень полимеризации может быть регулирована добавкой бутанола по ходу процесса полимеризации винилбутилового эфира.

4. Получен 1,1,3-трибутоксибутан при взаимодействии дибутилового ацеталя и винилбутилового эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, Труды юбилейной научн. сессии. Секция хим. наук, 3., Госуниверситет, Л., 1946.
2. М. Ф. Шостаковский, И. Ф. Богданов, ЖПХ 15, 249 (1942); М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 13, 428 (1943); В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖОХ 15, 947 (1945).
3. М. Ф. Шостаковский, Исследование в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 34.
4. W. Chalmers, Can. J. Res. 7, 472 (1932).
5. L. Kollek, Kunststoffe 30, 229 (1940).
6. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 17, 567 (1947).
7. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
8. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 674 (1943).
9. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, В. А. Гладышевская, ЖПХ 25, 102 (1952).
10. Г. Досталь и Г. Марк, Усп. хим. 6, 1224 (1937).
11. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ю. Б. Каган, ЖОХ 18, 1452 (1948).
12. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
14. М. Ф. Шостаковский, Монография, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
15. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 10, 3468 (1949).
16. J. Clarke, R. Robinson, J. Smith, J. Chem. Soc. 2647 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. В. ВОЕВОДСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

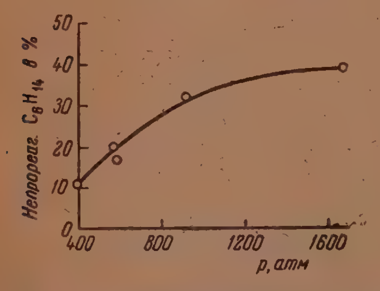
В настоящей работе мы попытаемся сделать некоторые заключения о механизме крекинга парафиновых углеводородов на основе анализа экспериментальных данных о зависимости скорости крекинга от давления. До недавнего времени эти данные ограничивались небольшим интервалом давлений (не выше 25 атм). Было установлено, что при невысоких давлениях (порядка нескольких атм) скорость крекинга в большинстве исследованных случаев увеличивается с повышением давления (распад этана при 750 и 800° [1], распад пропана при 600° [2], распад н.бутана при 575° [3] и 600° [2], распад н.гептана при 580° [4]); лишь в одной из работ [5] наблюдалось торможение крекинга этана с повышением давления при 635°. Следует отметить, что термический распад н.бутана ускоряется давлением в интервале давлений до 10 атм; дальнейшее увеличение давления до 25 атм не оказывает существенного влияния на скорость процесса [3].

Причина ускорения крекинга парафиновых углеводородов при повышении давления отмечалась рядом авторов в одновременном параллельном протекании реакций распада как по мономолекулярной, так и по бимолекулярной схемам. Например при распаде этана предполагались [3] следующие реакции:

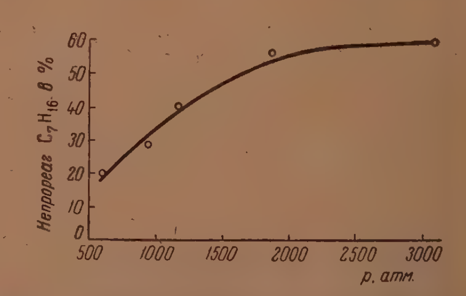
$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2,$$
$$2C_2H_6 = 2CH_4 + C_2H_4,$$

и ускорение крекинга давлением объяснялось ускорением бимолекулярной реакции (второй).

Однако в последнее время установлено, что высокое давление (порядка сотен и тысяч атмосфер) не ускоряет, а, напротив, тормозит крекинг



Фиг. 1. Влияние давления на глубину термического крекинга н. гексана при 430° ($\tau = 3$ часа)



Фиг. 2. Влияние давления на глубину термического крекинга н. гептана при 420° ($\tau = 3$ часа)

парафиновых углеводородов. На фиг. 1 и 2 приведены результаты исследования [6] термического крекинга н.гексана при 430° и давлениях 390—

1680 атм и н.гептана при 420° и 620—3100 атм, свидетельствующие о значительном увеличении доли неизмененного углеводорода с повышением давления. При этом показано, что наблюдаемое торможение крекинга не может быть отнесено за счет смещения химического равновесия. Аналогичные выводы могут быть сделаны и из недавней работы по исследованию термического крекинга пропана при 600° и давлениях 98 и 197 атм, а также н. бутана при 550° и давлениях 104 и 172 атм [7]. Следует также отметить, что с повышением давления выход низкокипящих продуктов крекинга снижается и увеличивается относительное содержание более высококипящих углеводородов (по сравнению с исходными [6]).

Таким образом, при невысоких давлениях (несколько атмосфер) крекинг, как правило, с повышением давления ускоряется, а при высоких давлениях (сотни и тысячи атмосфер)—замедляется. Рассмотрим, удовлетворяет ли этим условиям цепная схема распада парафинового углеводорода R_0H.

Примем, как это обычно делается, что зарождение цепей происходит при распаде молекулы R_0H на более короткие радикалы, которые, взаимодействуя с молекулой исходного углеводорода, приводят к образованию радикалов R_0:

$$R_0H \xrightarrow{k_1} R' + R'' \xrightarrow{+2R_0H} 2R_0 + R'H + R''H. \qquad (а)$$

Радикал R_0 может распадаться либо с образованием более короткого радикала (R_1) и олефина (Ол.), либо взаимодействовать с молекулой олефина, образуя более длинный радикал (R_2):

$$R_0 \xrightarrow{k_2} R_1 + \text{Ол.}, \qquad (б)$$

$$R_0 + \text{Ол.} \xrightarrow{k_3} R_2. \qquad (в)$$

Образующиеся радикалы могут, в свою очередь, вступать в реакцию с молекулами исходного углеводорода, продолжая цепь, например:

$$R_1 + R_0H \xrightarrow{k_4} R_0 + R_1H. \qquad (г)$$

(см. правую часть уравнения реакции а).

Наконец, обрыв цепи может происходить либо на стенке (k_5), либо при взаимодействии (рекомбинации или диспропорционировании) радикалов R_0, R_1 и R_0, R_1 с константами соответственно k_6, k_7 и k_8.

Мы исключим из рассмотрения все реакции, связанные с образованием более длинных (по сравнению с исходным углеводородом) радикалов R_2 и их дальнейшим взаимодействием. Эти реакции, повидимому, играют существенную роль при крекинге парафиновых углеводородов с добавками олефинов, но не могут являться основным процессом обрыва цепей в отсутствие добавок, особенно при высоких давлениях [8].

В стационарных условиях, при значительной длине цепи

$$k_2(R_0) = k_4(R_1)(R_0H), \qquad (1)$$

где круглые скобки означают концентрации. Скорость зарождения цепей равна $2k_1(R_0H)$. Напишем выражение для скорости реакции w, равное произведению скорости зарождения цепей на скорость роста их, деленному на скорость обрыва.

$$w = \frac{2k_1(R_0H)\cdot k_4(R_1)(R_0H)}{k_5(R_0) + k_6(R_0)^2 + k_7(R_1)(R_0) + k_8(R_1)^2}. \qquad (2)$$

Выражая скорость в долях концентрации исходного углеводорода (R_0H) и заменяя R_1 согласно (1), получаем:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_2}{k_5 + \left[k_6 + \frac{k_2k_7}{k_4} \cdot \frac{1}{(R_0H)} + \frac{k_2^2k_8}{k_4^2} \cdot \frac{1}{(R_0H)^2}\right](R_0)} . \tag{3}$$

Рассмотрим возможные случаи преимущественного обрыва цепей по одной из перечисленных реакций.

а) Обрыв цепей происходит промущественно на стенке, тогда:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_2}{k_5}, \tag{4}$$

т. е. скорость реакции (в указанных единицах) не зависит от давления (если не учитывать влияния давления на константы скорости k_1, k_2 и k_5),

б) Обрыв цепей происходит преимущественно на радикалах исходного углеводорода:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_2}{k_6(R_0)} . \tag{5}$$

Из условия стационарности процесса находим:

$$2k_1(R_0H) = k_6(R_0)^2. \tag{6}$$

На основании уравнений (5) и (6) получаем:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \sqrt{\frac{2k_1}{k_6}}\, k_2(R_0H)^{-1/2}, \tag{7}$$

т. е. скорость реакции уменьшается с ростом (R_0H): реакция тормозится давлением.

в) Обрыв цепей происходит преимущественно на коротких радикалах R_1:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_4^2}{k_2k_8} \cdot \frac{(R_0H)^2}{(R_0)} . \tag{8}$$

Из условия стационарности процесса находим:

$$2k_1(R_0H) = k_8(R_1)^2. \tag{9}$$

На основании уравнений (1), (8) и (9) получаем:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \sqrt{\frac{2k_1}{k_8}}\, k_4 \cdot (R_0H)^{1/2}, \tag{10}$$

т. е. скорость реакции увеличивается с ростом (R_0H): реакция ускоряется давлением.

г) Обрыв происходит преимущественно при взаимодействии радикалов R_0 и R_1:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \frac{2k_1k_4}{k_7} \cdot \frac{(R_0H)}{(R_0)} . \tag{11}$$

Из условия стационарности процесса находим:

$$2k_1(R_0H) = k_7(R_0)(R_1). \tag{12}$$

На основании уравнений (1), (11) и (12) получаем:

$$\frac{w}{(R_0H)} = \sqrt{\frac{2k_1k_2k_4}{k_7}}, \tag{13}$$

т. е. скорость реакции не зависит от давления.

Приведенные выше данные о влиянии давления на скорость крекинга и анализ различных случаев преимущественного обрыва цепей при термическом крекинге парафиновых углеводородов позволяют предположить, что при невысоких давлениях обрыв цепей происходит преимущественно при взаимодействии «коротких» радикалов (R_1), а при высоких давлениях — при взаимодействии «длинных» радикалов (R_0). Однако такое предположение должно быть обосновано рассмотрением соотношения вероятностей этих двух видов обрыва и изменения этого соотношения с ростом давления.

Вероятности обрыва цепей на R_0 и R_1 (δ_{R_0} и δ_{R_1}) определяются выражениями:

$$\delta_{R_0} = \frac{k_6\,(R_0)^2}{k_2\,(R_0)} = \frac{k_6}{k_2}(R_0) \tag{14}$$

и

$$\delta_{R_1} = \frac{k_8\,(R_1)^2}{k_4\,(R_1)(R_0H)} = \frac{k_8\,(R_1)}{k_4\,(R_0H)}. \tag{15}$$

Из уравнения (1) следует:

$$\frac{(R_0)}{(R_1)} = \frac{k_4}{k_2}(R_0H),$$

отсюда

$$\frac{\delta_{R_0}}{\delta_{R_1}} = \frac{k_4^2 k_6}{k_2^2 k_8}\,(R_0H)^2. \tag{16}$$

Следовательно, отношение вероятностей обрыва на R_0 и R_1 пропорционально квадрату концентрации исходного углеводорода. Иными словами, это соотношение весьма быстро увеличивается с повышением давления, что является качественным подтверждением высказанного выше предположения.

Приближенное количественное рассмотрение этого вопроса также приводит к заключению, что увеличения давления, скажем, с 5 до 500 атм может обусловить указанное изменение процесса обрыва цепей. Оценим порядок величин констант скорости, входящих в выражение (16).

$$\frac{\delta_{R_0}}{\delta_{R_1}} \approx \frac{f_4^2 f_6}{f_2^2 f_8}\left(10^{-23}\, e^{\frac{E_2-E_4}{RT}} \cdot \frac{10^{19}}{T} \cdot 760 \cdot P_{R_0H}\right)^2,$$

где f_2, f_4, f_6 и f_8 — стерические факторы соответствующих реакций; T — абсолютная температура; P_{R_0H} — давление углеводорода в атмосферах.

Значения энергий активации E_2 и E_4 могут быть примерно оценены по величине энергии разрыва C—C-связи в свободных радикалах [9, 10]:

$$E_2 \approx 12-20 \text{ ккал/мол.}$$

и по данным о кинетике реакций

$$CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R \ [11]:$$

$$E_4 \approx 7-8 \text{ ккал/мол.}$$

Подставляя $T = 700°$K, находим следующие значения для $\delta_{R_0}/\delta_{R_1}$ при крайних значениях разности $(E_2 - E_4)$ (см. таблицу).

Значения $\delta_{R_0}/\delta_{R_1}$

p в ата	E_2-E_4 в кал/мол	
	5 000	12 000
5	$3{,}7\cdot10^{-4}F$	$8{,}3\ F$
500	$3{,}7\ F$	$8{,}3\cdot10^{4}F$

Величина $F = \frac{f_4^2 f_6}{f_2^2 f_8}$ может быть грубо оценена по следующим данным:

$\frac{f_6}{f_8} \approx 10^{-2}-10^{-3}$, так как рекомбинация «длинных» радикалов стерически

значительно затруднена*. Величина f_4 может быть принята равной $\approx 10^{-3}$ по аналогии с реакциями $CH_3 + RH$[13]. Величины f_2 для реакций разрыва C—C-связей в свободных радикалах очень малы и равны примерно 10^{-4}—10^{-5} [10]. Таким образом, с точностью до множителя 10

$$F \approx 10^{-2}\left(\frac{10^{-3}}{10^{-4}}\right)^2 \approx 1.$$

Из этого приближенного расчета видно, что в весьма широких пределах изменения разности $E_2 - E_4$ отношение $\delta_{R_0}/\delta_{R_1}$ при переходе от 5 к 500 ата может измениться от значений $\ll 1$ до значений $\gg 1$. Таким образом, изменение кинетики термического крекинга парафиновых углеводородов при повышении давления можно объяснить изменением характера преобладающей реакции обрыва цепей.

В приведенном выше анализе мы исключили из рассмотрения реакцию (в), приводящую к образованию радикалов с бо̀льшим молекулярным весом, чем исходный углеводород (т. е. реакции алкилирования), а также последующие реакции этих радикалов. Естественно предположить, что реакции алкилирования парафиновых углеводородов олефинами, приводящие к образованию более высокомолекулярных продуктов по сравнению с исходными, значительно ускоряются давлением. Тем самым эти реакции в рассматриваемом нами случае только маскируют тормозящее влияние высокого давления на скорость термического крекинга. В отсутствие реакций алкилирования этот тормозящий эффект давления проявился бы гораздо резче.

Действительно, результаты цитированной работы [6] показывают, что под давлением водорода ~200 атм реакции алкилирования и полимеризации при крекинге н.гексана и н.гептана подавляются вследствие гидрирования олефинов [14], что обуславливает значительное снижение скорости крекинга, измеряемой по доле неизмененного исходного углеводорода. Однако дальнейшее повышение давления водорода до 1200 атм [6] приводит к ускорению термического распада. Причина этого, повидимому, заключается в участии водорода в развитии цепей по схеме:

$$R_1 + H_2 = R_1H + H,$$

$$H + R_0H = R_0 + H_2.$$

Аналогичное ускорение термического распада углеводорода при увеличении парциального давления водорода (с 200 до 400 мм рт. ст.) недавно наблюдалось на примере пропана [15].

В заключение дополним проведенный анализ рассмотрением влияния давления на значения констант скорости рассмотренных реакций. Известно, что при давлениях до 2—3 тыс. атм константы скорости реакций распада незначительно уменьшаются. В этом же интервале давлений константы скорости реакций присоединения и обмена могут существенно увеличиться, как это наблюдается, в частности, при реакциях этерификации, гидролиза, полимеризации и многих других. Следовательно, с повышением давления k_1 и k_2 несколько уменьшаются, а k_4, k_5, k_6, k_7 и k_8— увеличиваются. При преимущественном обрыве на стенке учет влияния давления на константы скорости приводит к выводу о некотором торможении крекинга давлением, согласно уравнению (4). Что же касается уравнений (7) и (10), которые, повидимому, характеризуют основные два вида обрыва цепей при крекинге, то, как следует из их

* Так, для рекомбинации изопропильных радикалов предполагается, что $f \approx 5 \cdot 10^{-2}$ [12], тогда как для рекомбинации метильных радикалов при не очень высоких температурах $f \approx 1$ [13].

рассмотрения, учет влияния давления на константы скорости не может повлиять на знак эффекта давления в этих двух случаях. Таким образом, сделанные выше выводы об изменении характера обрыва цепей с повышением давления остаются в силе.

ВЫВОДЫ

1. Анализ экспериментальных данных о влиянии давления на скорость термического крекинга парафиновых углеводородов приводит к заключению, что повышение давления при $p \approx 1$ — 10 атм, как правило, ускоряет крекинг, а при $p \approx 100$ — 1000 атм — тормозит его.

2. Изложена схема механизма термического крекинга парафиновых углеводородов, удовлетворяющая наблюдаемым закономерностям влияния давления на скорость процесса.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
и
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Egloff, The reactions of pure hydrocarbons, N. Y., 1937.
2. G. Egloff, C. L. Thomas, C. B. Linn, Ind. Eng. Chem. 28, 1283 (1936).
3. А. И. Динцес, Усп. хим. 7, 405 (1938).
4. W. G. Appleby, W. H. Avery, W. K. Beerbott, J. Am. Chem. Soc. 69, 2274 (1947).
5. А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко и А. В. Фрост, ЖОХ 7, 1063 (1937).
6. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова и Б. А. Казанский, ДАН 89, 483 (1953).
7. H. J. Hepp, F. E. Frey, Ind. Eng. Chem. 45, 410 (1953).
8. А. Д. Степухович, ДАН 89, 889 (1953).
9. В. В. Воеводский, ДАН 79, 455 (1951).
10. S. Bywater, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. 19, 172, 319, 326 (1951).
11. Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский, ДАН 79, 293 (1951).
12. E. W. R. Steacie, Atomic a. Free Radical Reactions, N. Y., 1946.
13. A. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, J. Am. Chem. Soc. 72, 2310 (1950).
14. М. С. Немцов, Химия тв. топл. 3, 707 (1932).
15. K. U. Ingold, F. J. Stubbs, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A. 203, 486 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 61. О РЕАКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРА

Исследование поликонденсации гександиола с себациновой кислотой, проведенное нами ранее [1], показало, что лишь в начале реакции происходит взаимодействие исходных веществ, приводящее к образованию низкомолекулярных полиэфиров, с мол. весом до 900, т. е. до тримера. Дальнейший процесс поликонденсации, в результате которого образуется высокомолекулярный полиэфир, протекает как взаимодействие уже образовавшихся молекул сначала низкомолекулярного, а затем и высокомолекулярного полиэфира. Под конец реакции взаимодействие макромолекул полиэфира между собой становится основным направлением процесса, определяющим его конечный результат.

На основании этих результатов был сделан вывод, что макромолекулы высокомолекулярных соединений обладают достаточно высокой реакционноспособностью и могут со значительной скоростью реагировать друг с другом своими концевыми группами. Этот вывод опровергает ранее широко распространенное представление о том, что макромолекулы отличаются ничтожной реакционноспособностью вследствие своей малой подвижности и высокой вязкости окружающей среды. Совершенно ясно, что во всех превращениях высокомолекулярных соединений нужно учитывать реакции макромолекул друг с другом как существенный фактор процесса. Однако, поскольку полученные нами выводы были сделаны на основании исследования кинетики процесса, т. е. получены косвенным путем, необходимо найти более прямые и надежные доказательства, подтверждающие правильность подобных представлений. С этой целью нами проведено данное исследование, в котором изучалась реакция макромолекул полиэфира, имеющих различные концевые группы друг с другом.

В качестве объектов исследования служили синтезированные нами полиэфиры из себациновой кислоты и гександиола, полученные при избытке того или другого из исходных веществ и потому имевшие либо карбоксильные, либо гидроксильные концевые группы. Третий полиэфир был приготовлен из диэтилсебацината и этиленгликоля и имел этоксильные концевые группы. Подробные характеристики полученных полиэфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных полиэфиров

№ по пор.	Исходные продукты	Молярное соотношение	Свойства полиэфира: уд. вязкость	мол. вес	природа концевых групп
1	Себациновая кислота + гександиол	1,3:1	0,037	1265	Карбоксильные
2	Себациновая кислота + гександиол	1:1,3	0,045	1533	Гидроксильные
3	Диэтилсебацинат + этиленгликоль	1,3:1	0,038	1327	Этоксильные

Для очистки полиэфиры переосаждались из бензольного раствора петролейным эфиром и затем из них приготовлялись смеси для реакции. Приготовлены три смеси из полиэфира 1 и 3, 1 и 2 и 2 и 3, взятых в равных количествах по весу. Приготовленные смеси нагревались в течение 10 час. при 200° в вакууме (2 мм рт. ст.). Через определенные промежутки времени отбирались пробы, подвергавшиеся исследованию. Результаты опытов приведены в табл. 2.

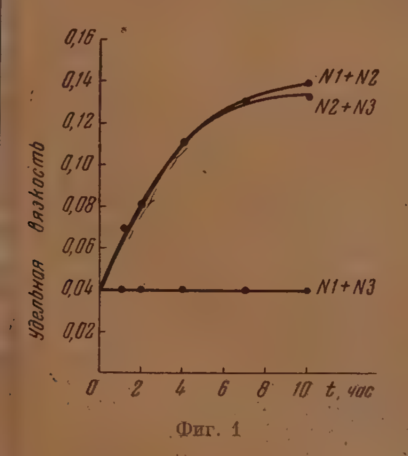
Таблица 2

Поликонденсация полиэфиров

№ по пор.	Продолжительность нагревания в час	Изменение удельной вязкости смесей полиэфиров (0,5%)		
		1+2	1+3	2+3
1	0	0,04	0,04	0,04
2	1	0,07	0,04	0,06
3	2	0,08	0,04	0,08
4	4	0,11	0,04	0,11
5	7	0,13	0,04	0,13
6	10	0,14	0,04	0,13

Как видно из табл. 2, имеется большая разница в свойствах взятых в реакцию трех смесей полиэфиров. В то время как смеси полиэфиров 1 + 2 и 2 + 3 показали большое увеличение вязкости раствора после нагревания, смесь полиэфиров 1 + 3 совершенно не изменилась. Для большей наглядности мы изобразили графически изменение вязкости исследованных смесей в процессе поликонденсации (фиг. 1).

Как видно из фиг. 1, при нагревании смесей полиэфиров 1 + 2 и 2 + 3 происходит плавное нарастание вязкости, т. е. непрерывное увеличение молекулярного веса продукта реакции двух полиэфиров, в то время как смесь полиэфиров 1 + 3 совершенно не изменяет своей вязкости и, следовательно, молекулярного веса, что определенно говорит о наличии взаимодействия между исходными полиэфирами в случае первых двух смесей и об отсутствии какой-либо реакции в случае третьей смеси. Таким образом, можно считать вполне доказанным наличие реакции между двумя полиэфирами, приводящей к росту макромолекулы и образованию более высокомолекулярного полиэфира.



Фиг. 1

Различное поведение приготовленных нами смесей полиэфиров легко понять, если учесть различие в природе концевых групп у разных образцов полученных нами полиэфиров и то влияние, какое они оказывают на реакционноспособность молекулы. Полиэфир 1 приготовлен с избытком себациновой кислоты и потому все его концевые группы карбоксильные. Полиэфир 2 получен с избытком гександиола и имеет на конце молекул гидроксильные группы. Поэтому смесь этих двух полиэфиров легко взаимодействует при помощи реакции прямой этерфикации между карбоксильными и гидроксильными группами:

$$HOOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_xOH +$$
$$+ H[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_yO(CH_2)_6OH \rightarrow H_2O +$$
$$+ HOOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO[_{x+y}O(CH_2)_6OH.$$

Полиэфир 3 приготовлен из диэтилсебацината и имеет концевые этоксильные группы, поэтому он легко вступает во взаимодействие с полиэфи-

ром 2, имеющим концевые гидроксильные группы. В этом случае происходит переэтерификация путем алкоголиза и выделяется этиловый спирт в соответствии с уравнением:

$$C_2H_5OOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_2OOC(CH_2)_8CO]_xOC_2H_5 +$$

$$+ H[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_yO(CH_2)_6OH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5OOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_2OOC(CH_2)_8CO]_x—[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_yO(CH_2)_6OH.$$

Как мы показали ранее на примере поликонденсации ди(β-оксиэтил)-себацината [2], реакция алкоголиза может быть с успехом использована для синтеза полиэфиров. В данном случае мы имеем пример такой реакции, в которой алкоголиз происходит не между молекулами исходных мономеров, а между макромолекулами полиэфира. Успешное протекание реакции алкоголиза в этом случае доказывает, что никакого принципиального отличия в возможности протекания одних и тех же реакций у макромолекул по сравнению с исходными мономерами нет.

В случае смеси полиэфиров 1 и 3 картина меняется существенным образом. Концевые группы у этих полиэфиров будут карбоксильными и этоксильными. Взаимодействие между ними невозможно ни путем прямой этерификации, ни путем алкоголиза, как это легко увидеть при рассмотрении формул этих полиэфиров:

$$HOOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_xOH$$

Полиэфир 1

$$C_2H_5OOC(CH_2)_8CO[O(CH_2)_2OOC(CH_2)_8CO]_xOC_2H_5$$

Полиэфир 3

Единственным возможным способом взаимодействия является ацидолиз с выделением себациновой кислоты или ее этилового эфира; однако, как это было показано нами в предыдущем сообщении [3], реакция ацидолиза протекает гораздо менее глубоко, чем реакции алкоголиза или прямой этерификации. В данном случае возможность поликонденсации путем ацидолиза еще более затрудняется тем, что себациновая кислота обладает значительно более низкой летучестью, чем адипиновая кислота, эфиры которой подвергались исследованию нами. Этим объясняется тот факт, что смесь полиэфиров 1 и 3 не изменяется при нагревании и изменения вязкости раствора полиэфира и его молекулярного веса не происходит, в отличие от первых двух случаев.

Таким образом, полученные результаты в общем подтверждают отмеченную нами ранее закономерность поликонденсации — скорость реакции и глубина превращения определяются не природой образующихся низкомолекулярных продуктов, а их летучестью [3]. В самом деле, если рассмотреть летучесть низкомолекулярных продуктов поликонденсации в случае исследованных нами трех смесей полиэфиров, то сразу же бросается в глаза соответствие между глубиной превращения или, иными словами, молекулярным весом полимера и летучестью низкомолекулярного продукта реакции. В случае смеси полиэфиров 1 и 2 низкомолекулярным продуктом реакции является вода; у смеси полиэфиров 2 и 3 таким продуктом является этиловый спирт, т. е. оба вещества весьма легко летучие. В соответствии с этим возрастает и молекулярный вес полиэфира от 1400, который имела исходная смесь, до 4500. В случае смеси полиэфиров 1 и 3 таким низкомолекулярным продуктом может быть лишь себациновая кислота или ее эфир. Оба эти вещества отличаются высокими температурами кипения и малой летучестью и естественным результатом этого является отсутствие роста молекулярного веса в этом случае.

В заключение нужно отметить, что исследование поликонденсации полиэфиров, имеющих карбоксильные, гидроксильные или этоксильные

концевые группы, подтвердило ранее полученные результаты исследования реакции полиэтерификации и показало, что макромолекулы полиэфиров легко вступают в реакцию друг с другом, образуя более высокомолекулярные соединения. При этом решающая роль принадлежит фактору летучести того низкомолекулярного продукта, который выделяется в данной реакции. Если выделяется легко летучий продукт, то реакция протекает вследствие быстрого смещения равновесия вправо, в случае мало летучего низкомолекулярного продукта реакции смещения равновесия не происходит и полиэтерификация не имеет места.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции полиэфиров, имеющих концевые карбоксильные, гидроксильные или этоксильные группы попарно друг с другом.
2. Найдено, что полиэфир, имеющий концевые гидроксильные группы, реагирует с полиэфирами, имеющими карбоксильные или этоксильные концевые группы.
3. Найдено, что полиэфир, имеющий концевые карбоксильные группы, не реагирует с полиэфиром, имеющим концевые этоксильные группы.
4. Показано, что решающим фактором для успешного протекания поликонденсации является летучесть выделяющегося низкомолекулярного продукта, обеспечивающая смещение равновесия вправо и рост молекулы полимера.
5. Показано, что макромолекулы имеют достаточно высокую реакционноспособность, обеспечивающую возможность протекания тех же реакций, к каким способны мономеры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951).
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 3, 537.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Л. Г. МАКАРОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАФЕНИЛ- И ТЕТРАПАРАТОЛИЛСВИНЦА РАЗЛОЖЕНИЕМ АРИЛДИАЗОНИЙБОРОФТОРИДОВ СПЛАВОМ СВИНЕЦ — НАТРИЙ

При разложении фенилдиазонийборофторида порошком свинца в ацетоне один из нас, Кочешков и Надь [1] получили тетрафенилсвинец с выходом в 15%. При разложении других арилдиазонийборофторидов порошком свинца не удается получить свинцовоорганических соединений. Если же применить для разложения арилдиазонийборофторидов в ацетоне вместо порошка свинца сплав свинец — натрий (содержащий 10% Na), то тетрафенилсвинец получается с выходом в 30%. Этим путем также получен тетрапаратолилсвинец (выход 15%)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение тетрафенилсвинца. В охлаждаемую ледяной водой взвесь 10 г фенилдиазонийборофторида в 60 мл сухого ацетона при энергичном перемешивании мешалкой Витта внесено в течение 1,5 час. 7,5 г сплава свинец — натрий (содержащего 10% Na). Происходит выделение азота. Начальная температура + 4°, максимальная + 13°. По окончании внесения сплава смесь перемешивается при охлаждении ледяной водой в течение 4 час. На следующий день ацетон отогнан, остаток промыт эфиром, извлечен в экстракторе хлороформом. По испарении хлороформа остается осадок, который промыт эфиром и кристаллизован из хлороформа. Температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым тетрафенилсвинцом 225°. Выход 2,07 г, или 30% от теорет. Остаток в гильзе при прокаливании с окисью меди не горит.

Получение тетрапаратолилсвинца. В охлажденную ледяной водой до + 6° взвесь 10,3 г паратолилдиазонийборофторида в 60 мл сухого ацетона при перемешивании внесено в течение 10 мин. 7,2 г сплава свинец — натрий (10% Na). Через $1^1/_2$ мин. началось выделение азота и температура поднялась до +14°. По окончании внесения сплава смесь перемешивалась при охлаждении ледяной водой в течение 1 часа и оставлялась при комнатной температуре на ночь. На следующий день осадок отсосан, промыт эфиром и извлечен в экстракторе хлороформом. По испарении хлороформа остается осадок, который промыт эфиром и кристаллизован из смеси ацетона с хлороформом. Выход 1,11 г, или 15,6% от теорет. После повторной кристаллизации из хлороформа т. пл. 240° (литературные данные [2]: температура плавления тетрапаратолилсвинца 240°). По испарении ацетона из фильтрата от первоначального осадка остается черная вязкая масса, не содержащая свинца. Остаток в гильзе свинцовоорганических соединений не содержит (проба с окисью меди).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН 1945, № 5, 522.
2. A. Polis, Ber. 20, 721 (1887).

М. А. ЛУФЕРОВА и Я. К. СЫРКИН

ДИАМАГНИТНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методом, описанным ранее [1], мы измерили диамагнитные восприимчивости двадцати органических соединений, в частности, некоторых α- и β-производных нафталина, орто-, мета- и парапроизводных бензола и производных мочевины. В таблице приведены полученные значения молекулярных восприимчивостей.

Таблица

Вещество	$-\chi\cdot10^{-6}$	Вещество	$-\chi\cdot10^{-6}$
α-Нафтол	95,22	*o*-Нитрофенол	68,97
β-Нафтол	98,25	*m*-Нитрофенол	65,91
α-Нафтиламин	91,85	*p*-Дихлорбензол	81,73
β-Нафтиламин	98,00	*p*-Хлориодбензол	99,42
α-Метилнафталин	102,15	*p*-Иодтолуол	101,31
β-Метилнафталин	108,83	Дифенилмочевина	
α-Нитронафталин	98,47	$C_6H_5NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$	134,05
β-Нафтилсульфохлорид	121,91	*m*-Нитродифенилмочевина	
β-Нафтилсульфамид	127,60		
o-Нитранилин	67,64	$C_6H_5NHCONHC_6H_4(NO_2)$	148,1
m-Нитранилин	59,77	*o*-Метилдифенилмочевина	
p-Нитранилин	63,36	$C_6H_5NHCONH\cdot C_6H_4(CH_3)$	154,0

Во всех исследованных случаях диамагнитные восприимчивости (ДВ) β-производных нафталина по абсолютной величине больше α-производных. Такая же закономерность, как известно, наблюдается и для дипольных моментов α- и β-замещенных нафталина. Аддитивные значения, по Паскалю, отличаются от опытных. Так, для нафтола аддитивное значение ДВ равно 96,14, для нафтиламина 99,07, для метилнафталина 103,4, для нитронафталина 96,71.

Производные бензола были исследованы в связи с имеющимися в литературе указаниями на то, что максимальную ДВ имеют ортопроизводные, если группы являются орто- и параориентирующими, и метапроизводные, если группы ориентируют в метаположение [2]. В случае нитранилинов ход ДВ следующий:

$$\text{орто} > \text{пара} > \text{мета}.$$

В парахлориодбензоле, а также в двух последних приведенных в таблице веществах аддитивные значения ДВ составляют 107,27, 135,21 и 141,90. Как видно, эти величины заметно отличаются от опытных. Подробное рассмотрение приведенных в таблице результатов, а также данных по другим соединениям будет предметом позднейшей публикации.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин и В. И. Белова, ЖФХ 23, 664 (1949).
2. С. М. French, J. Far. Soc. 41, 676 (1945).

Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА и Я. К. СЫРКИН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Гетеродинным методом в бензольном растворе при 25° были измерены дипольные моменты ряда органических соединений. Сюда относятся оксисоединения, азонафталины и их производные, а также производные адипиновой кислоты. Ниже приведена таблица, в которой указаны область исследованных концентраций в молярных долях, полные поляризации P_∞, электронные поляризации $P_{эл.}$ и значения дипольных моментов. Дипольный момент γ-циклогексилоксипиридина существенно отличается от векторной аддитивности и указывает на заметную роль оксониевого состояния кислорода в этом соединении. В случае γ-фенилоксипиридина сказывается влияние фенильной группы, которая может сместить к себе электрон и дать составляющую момента под углом в 110°, что должно привести к уменьшению момента по сравнению с веществом (1). В отличие от указанных соединений виниловые эфиры имеют моменты, близкие к значению момента связи С — О — С в обычных эфирах.

Сравнение α- и β-производных нафталина показывает, что момент β, β-азонафталина больше α, α-азонафталина. Такая же закономерность наблюдается и в ряде дру-

Таблица

№ по пор.	Соединение	Концентрация в молях	P_{∞}	$P_{эл.}$	$\mu \cdot 10^{18}$
1	γ-Циклогексилоксипиридин H HH H, H N —O—CH H, H HH H	0,074—0,013	300,9	51,32	3,46
2	γ-Фенилоксипиридин N —O—C_6H_5	0,01—0,012	181,2	47,03	2,54
3	Фенилвиниловый эфир $CH_2{=}CH{-}O{-}C_6H_5$	0,017—0,098	62,88	37,53	1,1
4	Октилвиниловый эфир $CH_2{=}CHO(CH_2)_7CH_3$	0,017—0,044	79,53	49,53	1,2
5	α-Хлорэтилбутиловый эфир $C_4H_9OCHClCH_3$	0,019—0,056	125,96	36,42	2,07
6	α, α-Азонафталин	0,012—0,022	98,27	91,12	0,59
7	β, β-Азонафталин	0,002—0,0025	114,96	91,12	1,07
8	Гидроксипарахлоридазобензол Cl— —N=N— —OH	0,0038—0,0046	211,56	55,13	2,74
9	Гидроксиметахлоридазобензол —N=N— —OH Cl	0,004—0,0045	189,2	55,13	2,54
10	Гидроксиортохлоридазобензол —N=N— —OH Cl	0,0021—0,0035	153,98	55,13	2,18
11	Динитрил адипиновой кислоты $CN(CH_2)_4CN$	0,0079—0,015	330,93	29,99	3,81
12	Диэтиловый эфир адипиновой кислоты $C_2H_5{-}COO(CH_2)_4COOC_2H_5$	0,009—0,028	173,18	51,69	2,42
13	Диамин адипиновой кислоты $NH_2(CH_2)_4NH_2$	0,001—0,005	148,49	35,31	2,33

гих α- и β-замещенных. Дипольные моменты производных адипиновой кислоты были измерены в связи с вопросом о внутреннем вращении вокруг ординарных связей. Моменты динитрила адипиновой кислоты и диэтилового эфира измерены также при 50°. Обнаружена слабая температурная зависимость. Подробное обсуждение результатов будет дано позднее.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16.XI.1953

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. Вольфкович, С. М. Рубинчик, В. М. Кожин. Низкотемпературные модификации нитрата аммония, его охлаждение и закалка . . 209
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. К вопросу о сорбции водяных паров активными углями 217
М. Смяловский и З. Шклярская-Смяловская. Новый метод исследования механизма катодных процессов и его применение 225
З. А. Соловьева и А. Т. Ваграмян. Исследование катодной поляризации при совместном разряде ионов железа и вольфрама 230
Ю. А. Шмидт. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Сообщение 2. Взаимодействие с водными растворами стеклообразного бисиликата натрия 236
С. К. Дуброво. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Сообщение 3. Влияние содержания кремнезема и окиси алюминия в составе силикатов натрия на их разрушаемость в кислотах 244

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Г. Петрова. Синтез серусодержащих полигалоидопроизводных и ω, ω-тиодикарбоновых кислот 253
А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина. Некоторые реакции 1,1,1-трихлорпропилена и 1,1,3-трихлорпропилена-1 258
Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 2. Два бензина из нефтей казанбулакского месторождения 266
Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 3. Сураханские бензины 278
М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 7. Об особенностях реакции присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру против правила Марковникова 292
М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 8. Общий способ синтеза β-алкоксиэтилмеркаптанов 303
Г. Я. Медведь и М. И. Кабачник. Новый метод синтеза аминофосфиновых кислот. Сообщение 2. Реакция кетонов с диалкилфосфитами и аммиаком 314
М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 4. Сополимеризация винилового эфира β-аминоэтанола с метиловым эфиром метакриловой кислоты 323
И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 3. Цис- и транс-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновые кислоты и их превращения 329
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская. Гидро- и дегидрогенизация углеводородов в присутствии рутениевого и родиевого катализаторов с малым содержанием металла 338
С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. Экспериментальное исследование функции распределения полиамидов по молекулярным весам методом седиментации в ультрацентрифуге. Сообщение 1. Нахождение функции распределения полиамидов по константам седиментации 344

С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. Экспериментальное исследование функции распределения полиамидов по молекулярным весам методом седиментации в ультрацентрифуге. Сообщение 2. Молекулярно-весовое распределение полиамидов и механизм поликонденсации 354
М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская. О некоторых реакциях, протекающих при процессах полимеризации винилбутилового эфира. 362
М. Г. Гоникберг и В. В. Воеводский. К вопросу о влиянии давления на механизм термического крекинга парафиновых углеводородов . . 370
В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 61. О реакции макромолекул полиэфира 376

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова. Получение тетрафенил- и тетрапаратолилсвинца разложением арилдиазонийборофторидов сплавом свинец — натрий 380
М. А. Луферова и Я. К. Сыркин. Диамагнитные восприимчивости некоторых органических соединений. 380
Е. А. Шотт-Львова и Я. К. Сыркин. Дипольные моменты некоторых органических молекул 381

Т-02787. Подписано к печати 20.IV. 1954 г. Печ. л. 15,07 + 3 вклейки.
Бум. л. $5^1/_2$. Уч.-изд. л. 16,5. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Зак. 83. Тираж 4100 экз.

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежании ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть, и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1954 г.
на
«РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ»
подготовляемый Институтом научной информации Академии наук СССР

В журнале освещается мировая научная литература по естественным и техническим наукам, вышедшая в свет после января 1953 г. Помещаются рефераты на все оригинальные научные работы, аннотации или библиографические описания книг и статей обзорного и компилятивного характера.

Годовые комплекты «Реферативного журнала» будут содержать различные указатели, облегчающие пользование этим журналом.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ВЫХОДИТ ПО СЛЕДУЮЩИМ РАЗДЕЛАМ НАУКИ:

	Кол-во номеров в год	Годовая цена
АСТРОНОМИЯ	12	91 р. 20 к.
МАТЕМАТИКА	12	91 р. 20 к.
МЕХАНИКА	12	91 р. 20 к.
ФИЗИКА	12	240 р.
ХИМИЯ	24	360 р.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., 23.

